

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

4

(11)Publication number : 2001-242659

(43)Date of publication of application : 07.09.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/087
G03G 15/08

(21)Application number : 2000-052720

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 29.02.2000

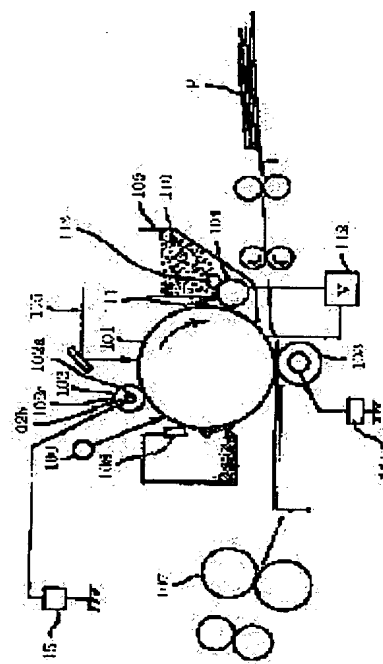
(72)Inventor : ITO MASANORI
NOZAWA KEITA
SUZUKI KIYOKAZU
IGARASHI TOMOAKI
KUBO ATSUSHI

(54) METHOD OF FORMING IMAGE AND TONER FOR FORMATION OF IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of forming an image which does not cause fog or melt sticking of a toner on a latent image holding body even when a color image is printed on a great number of sheets in a low humidity environment.

SOLUTION: The nonmagnetic single-component toner used is obtained by mixing and dispersing toner particles containing at least a binder resin and a coloring agent and inorganic fine particles 1 to obtain a toner precursor and mixing the obtained toner precursor with inorganic fine particles 2 and silica fine particles. The inorganic fine particles 1 are inorganic fine particles having 80 to 800 nm average primary particle size and selected from oxides of titanium, aluminum, zinc and zirconium. The inorganic fine particles 2 are inorganic fine particles except for silica and having <80 nm average primary particle diameter except for silica. The average primary particle diameter of the silica fine particles is <30 nm.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-242659

(P2001-242659A)

(43) 公開日 平成13年9月7日 (2001.9.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 G 9/08	3 7 4	C 0 3 G 9/08	3 7 4 2 H 0 0 6 2 H 0 7 7
	3 7 2		3 7 2
	3 7 5		3 7 5
9/087		15/08	5 0 1 D
審査請求 未請求 請求項の数46 O L (全 22 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-52720 (P2000-52720)

(22) 出願日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 伊藤 雅教

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 野沢 圭太

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

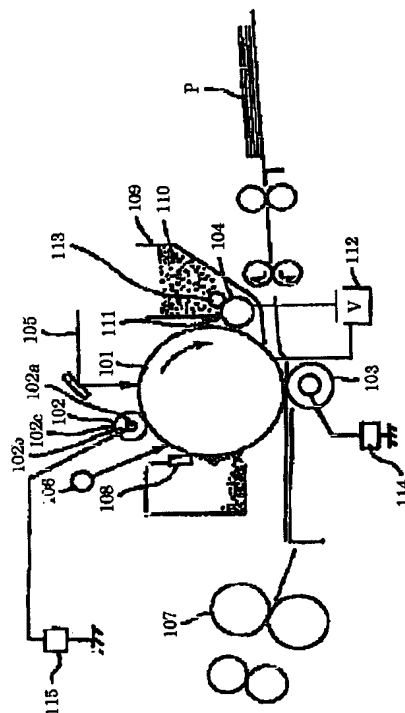
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法及び画像形成用トナー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低湿環境下でカラー画像を多数枚印刷した場合においても、カブリ現象や潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生しない画像形成方法を提供する。

【解決手段】 非磁性一成分トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粒子1とを混合分散してトナー前駆体を得、得られたトナー前駆体と無機微粒子2及びシリカ微粒子とを混合分散して得られるトナーであり、該無機微粒子1が、平均一次粒径が80nm～800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子であり、かつ、該無機微粒子2が、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子であり、かつ、シリカ微粒子の平均一次粒径が30nm未満であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 供給ローラによりトナー担持体上にトナーを供給する工程；該トナー担持体上のトナーをトナー塗布ブレードで押圧して所定の層厚でトナー担持体上にトナーを塗布すると共に、トナーを摩擦させて該トナーに電荷を付与する工程；潜像担持体に形成された静電荷潜像を該トナー担持体上に塗布されたトナーで非磁性一成分現像方式により現像し、現像画像を形成する工程；現像画像を中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する工程；転写された未定着の画像を定着する工程を少なくとも有する画像形成方法において、

該トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粒子1とを混合分散してトナー前駆体を得、得られたトナー前駆体と無機微粒子2及びシリカ微粒子とを混合分散して得られるトナーであり、該無機微粒子1が、平均一次粒径が80nm～800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子であり、かつ、該無機微粒子2が、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子であり、かつ、シリカ微粒子の平均一次粒径が30nm未満であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 該トナー担持体の回転周速は、100～800mm/secであることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 該トナー担持体の回転周速は、200～700mm/secであることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項4】 該トナー塗布ブレードは、トナー担持体側表面にポリアミド含有ゴム層を有していることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項5】 該トナー塗布ブレードは、トナー担持体側表面にショアD硬度25度以上65度以下のポリアミド含有ゴム層を有していることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項6】 該無機微粒子1の平均一次粒径が100nm～500nmであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項7】 該無機微粒子1の帯電量が絶対値で10mC/kg以下であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項8】 該無機微粒子1がチタン、アルミニウムのいずれかの酸化物であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項9】 該無機微粒子2の平均一次粒径が70nm以下であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項10】 該無機微粒子2がチタン、アルミニウムのいずれかの酸化物であることを特徴とする請求項1

乃至9のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項11】 該トナーの重量平均粒径が4μm～8μmであり、且つ、4μm以下の割合が3～20個数%であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項12】 該トナーの示差熱分析で60℃～90℃の間に少なくとも一つの吸熱ピークがあることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項13】 該トナーが示差熱分析での吸熱ピークの半値幅が10℃以下であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項14】 該トナーが結着樹脂としてスチレン系ポリマーを含有するトナーであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 該トナーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定でのピーク分子量が15000～30000であることを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項16】 該トナーの酸価が10mg KOH/g以下であることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項17】 該トナーの帯電量の絶対値が40mC/kg～80mC/kgであることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項18】 該トナーの形状係数SF-1が100～170であり、且つ、形状係数SF-2が100～140であることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項19】 該トナーの形状係数SF-1が100～120であり、且つ、形状係数SF-2が100～115であることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項20】 該トナー粒子が、製造工程として少なくともモノマーと着色剤を含有する成分を造粒/重合する工程を経て製造されたものであることを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項21】 トナー前駆体を得る工程において、トナー粒子と、①該無機微粒子1、及び、②X線回折において、測定角2θが6乃至40degreeの範囲に、測定強度が10000cps以上であり、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有さない低結晶性または非晶性の芳香族化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物とを混合分散することを特徴とする請求項1乃至20のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項22】 トナー前駆体を得る工程において、トナー粒子と、①無機微粒子1、及び、②オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物とを混合分散することを特徴とす

る請求項1乃至20のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項23】 該オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物の中心金属が、アルミニウムまたはジルコニウムであることを特徴とする請求項22に記載の画像形成方法。

【請求項24】 供給ローラによりトナー担持体上にトナーを供給する工程；該トナー担持体上のトナーをトナー塗布ブレードで押圧して所定の層厚でトナー担持体上にトナーを塗布すると共に、トナーを摩擦させて該トナーに電荷を付与する工程；潜像担持体に形成された静電荷潜像を該トナー担持体上に塗布されたトナーで非磁性一成分現像方式により現像し、現像画像を形成する工程；現像画像を中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する工程；転写された未定着の画像を定着する工程を少なくとも有する画像形成方法に用いられる画像形成用トナーであって、

該トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粒子1とを混合分散してトナー前駆体を得、得られたトナー前駆体と無機微粒子2及びシリカ微粒子とを混合分散して得られるトナーであり、該無機微粒子1が、平均一次粒径が80nm～800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子であり、かつ、該無機微粒子2が、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子であり、かつ、シリカ微粒子の平均一次粒径が30nm未満であることを特徴とする画像形成用トナー。

【請求項25】 該トナー担持体の回転周速は、100～800mm/secであることを特徴とする請求項24に記載の画像形成用トナー。

【請求項26】 該トナー担持体の回転周速は、200～700mm/secであることを特徴とする請求項24に記載の画像形成用トナー。

【請求項27】 該トナー塗布ブレードは、トナー担持体側表面にポリアミド含有ゴム層を有していることを特徴とする請求項24乃至26のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項28】 該トナー塗布ブレードは、トナー担持体側表面にショアーD硬度25度以上65度以下のポリアミド含有ゴム層を有していることを特徴とする請求項24乃至26のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項29】 該無機微粒子1の平均一次粒径が100nm～500nmであることを特徴とする請求項24乃至28のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項30】 該無機微粒子1の帯電量が絶対値で10mC/kg以下であることを特徴とする請求項24乃至29のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項31】 該無機微粒子1がチタン、アルミニウムのいずれかの酸化物であることを特徴とする請求項24乃至30のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項32】 該無機微粒子2の平均一次粒径が70nm以下であることを特徴とする請求項24乃至31のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項33】 該無機微粒子2がチタン、アルミニウムのいずれかの酸化物であることを特徴とする請求項24乃至32のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項34】 該トナーの重量平均粒径が4μm～8μmであり、且つ、4μm以下の割合が3～20個数%であることを特徴とする請求項24乃至33のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項35】 該トナーの示差熱分析で60℃～90℃の間に少なくとも一つの吸熱ピークがあることを特徴とする請求項24乃至34のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項36】 該トナーが示差熱分析での吸熱ピークの半値幅が10℃以下であることを特徴とする請求項24乃至35のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項37】 該トナーが結着樹脂としてスチレン系ポリマーを含有するトナーであることを特徴とする請求項24乃至36のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項38】 該トナーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定でのピーク分子量が15000～30000であることを特徴とする請求項24乃至37のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項39】 該トナーの酸価が10mg KOH/g以下であることを特徴とする請求項24乃至38のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項40】 該トナーの帯電量の絶対値が40mC/kg～80mC/kgであることを特徴とする請求項24乃至39のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項41】 該トナーの形状係数SF-1が100～170であり、且つ、形状係数SF-2が100～140であることを特徴とする請求項24乃至40のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項42】 該トナーの形状係数SF-1が100～120であり、且つ、形状係数SF-2が100～115であることを特徴とする請求項24乃至40のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項43】 該トナー粒子が、製造工程として少なくともモノマーと着色剤を含有する成分を造粒/重合する工程を経て製造されたものであることを特徴とする請求項24乃至42のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項44】 トナー前駆体を得る工程において、トナー粒子と、①該無機微粒子1、及び、②X線回折において、測定角2θが6乃至40degreeの範囲に、測定強度が10000cps以上であり、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有さない低結晶性または非晶性の芳香族化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物とを混合

分散することを特徴とする請求項24乃至43のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項45】 トナー前駆体を得る工程において、トナー粒子と、①無機微粒子1、及び、②オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物とを混合分散することを特徴とする請求項24乃至43のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項46】 該オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物の中心金属が、アルミニウムまたはジルコニウムであることを特徴とする請求項45に記載の画像形成用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷の如き画像形成方法、特に一成分トナーを用いて現像し画像を形成する画像形成方法及び画像形成用トナーに関する。詳しくは、本発明は予め静電潜像担持体上に現像画像を形成後、転写材上に転写させて画像を得る画像形成方法及び画像形成用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気により定着し最終画像を得るものである。感光体上に転写せず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】近年このような複写装置は、単なる一般的なオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機だけでなく、コンピューターの出力としてのプリンターあるいは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われ始めた。

【0004】そのため複写装置、プリンター等は、小型、軽量、高速化及び低消費電力といったスペックが追求されており、機械は種々な点で、よりシンプルな要素で構成されるようになってきている。

【0005】例えば静電潜像を現像する方法としては、トナーとキャリアを混合して用いる二成分現像方法と、磁性トナーのみを用いる磁性一成分現像方法とが一般的に知られている。

【0006】二成分現像方法はキャリアを用いる点、及び、トナーとキャリアの混合比を調節するいわゆるATR機構が必要な点から考えると、小型化・軽量化といった要求に矛盾する。

【0007】また、磁性一成分現像方法は磁性トナーを

用いるという点から、カラートナーへの対応が難しいという欠点を有している。

【0008】これに対し特開昭58-116559号公報、特開昭60-120368号公報及び特開昭63-271371号公報に示される非磁性一成分現像方法は、上記の問題点を解決する現像方法として注目される。

【0009】非磁性一成分現像方法においては、トナー担持体上にブレードの如き層厚規制手段により、トナーをコートする。トナーはブレードあるいはトナー担持体表面との摩擦により帯電するが、コート層が厚くなると、十分に帯電できないトナーが存在し、これがカブリや飛散の原因となるため、トナーは薄層コートされなければならない。ゆえに、ブレードは充分な圧力でトナー担持体上に圧接されなければならず、このときトナーが受ける力は二成分系現像方法や磁性トナーを用いた一成分系現像方法においてトナーが受ける力より大きい。このため、トナーの劣化が起きやすく、カブリ現象などの画像劣化が発生する。

【0010】また、近年電子写真方式を用いたカラー複写機／プリンターは、そのネットワーク化や低価格化などにより広範な普及が進み、これまでの写真・グラフィックなどのカラー印字比率の高い画像の出力が多いプロユースから、カラー印字比率の低い画像の出力も多いオフィスユースへと使用用途が多様化してきており、より多様な要求に応えることが求められるようになってきている。

【0011】従来以上の性能が求められている点としてカブリ現象がある。

【0012】カラー画像を得るためには、複数の色のトナーにより形成された画像を重ねてカラー画像を形成するが、その際にカブリがあると他の色の画像部分に混色し画像の品位を低下させる原因となる。このカブリ現象は、オフィスなどの低温環境下でカラー印字比率の非常に低い画像を多く出力する場合に顕著に現れてしまう。

【0013】また、近年電子写真方式を用いた複写機、プリンターなどは様々な過酷な環境で使用されるケースが増えている。

【0014】過酷な環境で起こる問題点として低温低湿環境下で発生する潜像保持体へのトナーの融着がある。潜像保持体上に融着したトナーの影響により、画像上に点状の欠陥として現れる現象である。特に、カラー印字比率の高い画像の印刷時に発生する現象である。

【0015】装置の印刷速度を高速化した場合は、高速化に伴いトナーの劣化が生じやすくなり、トナーの帯電性及び流動性が十分に得られにくくなることにより、上記問題がより顕著に現れる。

【0016】上述した近年の高い要求を全て満たすには、さらなる改良が要求されている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の如き問題点を解決した画像形成方法及び画像形成用トナーを提供することにある。

【0018】即ち、本発明の目的は、低湿環境下でカラー印字比率の低い画像を多数枚印刷した場合においても、カブリ現象のない画像形成方法及び画像形成用トナーを提供することにある。

【0019】さらに、本発明の目的は、低湿環境下でカラー印字比率の高い画像を印刷した場合においても、潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生しない画像形成方法及び画像形成用トナーを提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明は、供給ローラによりトナー担持体上にトナーを供給する工程；該トナー担持体上のトナーをトナー塗布ブレードで押圧して所定の層厚でトナー担持体上にトナーを塗布すると共に、トナーを摩擦させて該トナーに電荷を付与する工程；潜像担持体に形成された静電荷潜像を該トナー担持体上に塗布されたトナーで非磁性一成分現像方式により現像し、現像画像を形成する工程；現像画像を中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する工程；転写された未定着の画像を定着する工程を少なくとも有する画像形成方法において、該トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粒子1とを混合分散してトナー前駆体を得、得られたトナー前駆体と無機微粒子2及びシリカ微粒子とを混合分散して得られるトナーであり、該無機微粒子1が、平均一次粒径が80nm～800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子であり、かつ、該無機微粒子2が、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子であり、かつ、シリカ微粒子の平均一次粒径が30nm未満であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0021】また、本発明は、供給ローラによりトナー担持体上にトナーを供給する工程；該トナー担持体上のトナーをトナー塗布ブレードで押圧して所定の層厚でトナー担持体上にトナーを塗布すると共に、トナーを摩擦させて該トナーに電荷を付与する工程；潜像担持体に形成された静電荷潜像を該トナー担持体上に塗布されたトナーで非磁性一成分現像方式により現像し、現像画像を形成する工程；現像画像を中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する工程；転写された未定着の画像を定着する工程を少なくとも有する画像形成方法に用いられる画像形成用トナーであって、該トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粒子1とを混合分散してトナー前駆体を得、得られたトナー前駆体と無機微粒子2及びシリカ微粒子とを混合分散して得られるトナーであり、該無機微粒子1が、平均一次粒径が80nm～800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ば

れる無機微粒子であり、かつ、該無機微粒子2が、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子であり、かつ、シリカ微粒子の平均一次粒径が30nm未満であることを特徴とする画像形成用トナーに関する。

【0022】

【発明の実施の形態】上記要件を満たした画像形成方法及び画像形成用トナーにより、前記の課題をすべて解決することが出来た。この構成によって、前記の課題が解決出来た理由について、以下のように考えている。

【0023】まず、「低印字率画像の多数枚印刷時に発生するカブリ現象」に関して、本発明者らは、次のように考えている。

【0024】カブリ現象に関しては、本発明者らは、適正な帯電量を付与できなかったトナーが潜像保持体上の非画像部に付着してしまう現象であると考えている。特に、低印字率画像の多数枚印刷時には、多くのトナーが現像されずに繰り返し、現像装置内を循環することになるため、トナーにかかる機械的ストレスが非常に大きくなっていく。従ってトナーが含有している微粒子のうち、比較的粒径の大きな粒子は、その機械的衝撃によりトナー粒子から徐々に脱離してしまう。脱離した粒子は、その帯電性・粒径・比重・付着性などの粒子物性がトナー粒子とは異なるため、画像形成の各プロセスにおいて、トナー粒子と異なる挙動をする。そのため、多数枚の印刷を行う過程でトナー中に存在する粒子の比率が変化してしまい、トナーの帯電性能が低下する。また、比較的粒径の小さな粒子はトナー粒子表面に徐々に埋没してしまうため、徐々にトナーの流動性が低下する。こうした微粒子の脱離や埋没によるトナーの帯電性や流動性の低下が原因となり、カブリ現象が発生するものと考えている。特に、トナーの過剰な帯電が起こりやすい低湿環境下においては、よりひどいカブリ現象を生じやすい。本発明の構成において、トナーの帯電をコントロールしている無機微粒子1のトナー帯電コントロール効果が、無機微粒子2及びシリカ微粒子が存在することにより向上し、さらに、無機微粒子1をトナー粒子に強く混合することにより、トナーの帯電コントロール効果が従来得られなかったレベルにまで相乗的に向上し、繰り返してトナーに機械的衝撃が加わる使用環境においても、トナーに適正な帯電を付与することができ、また、低湿環境下で過剰に帯電するトナーの発生を防止でき、カブリを抑制しているものと推測している。

【0025】また、「低湿環境下での潜像保持体上へのトナーの融着現象」に関して、本発明者らは、低湿環境下で過剰に帯電したトナーが潜像保持体上静電的に強く付着することが原因であると考えている。平均一次粒径が80nm～800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子1をトナー粒子と強く混合することにより、この無機微粒子1がトナーの帯電をコントロール

し、過剰な帯電を抑制し、潜像保持体への強固な付着を防止するものと推測している。カブリ現象のところで説明したのと同じ理由により、トナーに適正な帯電を付与することができ、また、低温環境下で過剰に帯電するトナーの発生を防止でき、低温環境下での潜像保持体上へのトナーの融着現象を解決できているものと考えている。

【0026】また、本発明の画像形成方法において、トナー担持体の回転周速を $100\sim800\text{mm/sec}$ とすることにより、トナーの帯電コントロール効果が、より大きくなる。

【0027】トナー担持体の回転周速が 100mm/sec より遅い場合、トナー担持体とトナー塗布ブレードとの相対的周速差が十分得られず、トナーの帯電コントロール効果が得られにくくなる。一方、 800mm/sec より速い場合、トナーへの機械的ストレスが大きくなり、多数枚印刷時においてトナーの帯電コントロール効果が得られにくい。

【0028】さらに、本発明の画像形成方法において、トナー担持体の回転周速を $200\sim700\text{mm/sec}$ とすることにより、トナーの帯電コントロール効果が、より大きくなる。

【0029】また、本発明の画像形成方法において、トナー塗布ブレードを、トナー担持体側表面にポリアミド含有ゴム層を有しているトナー塗布ブレードとすることにより、トナーの帯電コントロール効果が大きくなる。

【0030】さらに、本発明の画像形成方法において、ポリアミド含有ゴム層のショアーD硬度を25度以上65度以下とすることにより、トナーの帯電コントロール効果が、より大きくなる。

【0031】本発明の画像形成方法において、ポリアミド含有ゴム層のショアーD硬度が25度未満、及び65度超の場合はいずれも、トナー塗布ブレードによるトナーの十分な帯電が得られにくくなり、帯電の不十分なトナーが増加し、カブリを生じやすくなる。

【0032】以下、本発明の構成要件について詳しく説明する。

【0033】本発明においてトナーは、平均一次粒径が $80\text{nm}\sim800\text{nm}$ であるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子1をトナー粒子と混合分散しトナー前駆体を得た後、このトナー前駆体と、平均一次粒径が 80nm 未満であるシリカ以外の無機微粒子2及び平均一次粒径が 30nm 未満であるシリカ微粒子とを混合分散する。

【0034】無機微粒子1の平均一次粒径が 80nm 未満である場合は、トナーの帯電コントロールの効果が得られない。

【0035】一方、無機微粒子1の平均一次粒径が 800nm を超える場合は、潜像保持体表面に微小な傷をつけ易く、トナーの融着現象が悪化する。また、帯電コン

トロール効果も十分に得られない。

【0036】チタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムの酸化物はいずれも白色であり、カラー用のトナーに用いることができ、トナーの帯電コントロール効果が高く、また、潜像保持体表面に微小な傷をつけ難い。

【0037】チタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物以外の無機微粒子では、色味、帯電コントロール性、潜像保持体表面への傷つけ易さの点で本発明の課題をすべて解決することができない。

【0038】また、帯電コントロール性、潜像保持体表面への傷つけにくさの点で、チタン、アルミニウムのいずれかの酸化物であることが、より好ましい。

【0039】無機微粒子1の平均一次粒径は、上記の効果をより高める理由で $100\text{nm}\sim500\text{nm}$ であることが好ましい。

【0040】無機微粒子1の帯電量は絶対値で 10mC/kg 以下であることが好ましい。このとき、トナーへのより高い帯電コントロール効果が得られる。

【0041】無機微粒子1は、表面がカップリング剤、オイル等の有機化合物等により疎水化処理されたものでも用いることができる。

【0042】無機微粒子1は、2種以上のものを併用しても良い。

【0043】無機微粒子1の添加量としては、トナー粒子に対し $0.05\sim5$ 質量%であることが好ましい。 0.05 質量%未満では、課題に対する本発明の改良の効果が得られず、また 5 質量%を超えると、トナーの定着性を損なう。

【0044】無機微粒子の2の平均一次粒径が 80nm 以上である場合は、無機微粒子1の帯電コントロール効果が十分に得られず、本発明の課題をすべて解決することができない。

【0045】無機微粒子2は、上記の効果をより高める理由で平均一次粒径が 70nm 以下であることが好ましい。

【0046】無機微粒子2としては、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ジルコニウム、マンガン、セリウム、ストロンチウム等の酸化物粉体；チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等の複合金属酸化物粉体；ホウ素、ケイ素、チタニウム、バナジウム、ジルコニウム、モリブデン、タングステン等の炭化物；マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の炭酸塩／硝酸塩／リン酸塩等を挙げることができる。

【0047】それらのなかでも、無機微粒子2は、チタン、アルミニウムのいずれかの酸化物であることが好ましい。チタン、アルミニウムは、無機微粒子1の帯電コントロール効果を高める効果が、他のものに比べて特に高い。

【0048】無機微粒子2は、表面がカップリング剤、

オイル等の有機化合物等により疎水化処理されたものでも用いることができる。

【0049】無機微粒子2は、2種以上のものを併用して用いても良い。

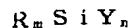
【0050】無機微粒子2の添加量としては、トナー粒子に対し0.01～1.0質量%、さらには0.02～0.7質量%であることが良い。0.01質量%未満では、課題に対する本発明の改良の効果が得られず、また1.0質量%を超えると、トナーの定着性を損なう。

【0051】シリカ微粒子の平均一次粒径が30nm以上である場合は、無機微粒子1の帯電コントロール効果が十分に得られず、本発明の課題をすべて解決することができない。

【0052】本発明において、シリカ微粒子の高い負帯電性が無機微粒子1の帯電コントロール効果を高めているものと考えている。

【0053】シリカ微粒子の平均一次粒径は、上記の効果をより高める理由で20nm以下であることが好ましい。この場合には、より高い無機微粒子1の帯電コントロール効果が得られる。

【0054】シリカ微粒子の添加量としては、トナー粒子に対し0.2～5.0質量%、さらには0.4～3.0質量%であることが好ましい。0.2質量%未満で



R : アルコキシ基又は塩素原子

m : 1～3の整数

Y : $\left\{ \begin{array}{l} \text{アルキル基} \\ \text{ビニル基, グリンドキシ基, メタクル基を含む炭化水素基} \end{array} \right.$

n : 3～1の整数

で示されるもので、例えば代表的にはジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、 α -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロルシラン、ジメチルビニルクロルシラン等をあげることができる。

【0061】上記シリカ微粉体のシランカップリング剤処理は、シリカ微粉体を攪拌等によりクラウド状としたものに気化したシランカップリング剤を反応させる乾式処理、又は、シリカを溶媒中に分散させたシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法等、一般に知られた方法で処理することができる。

【0062】シリコーンオイルとしては、一般に次の式で示されるものであり、

【0063】

【化2】

は、課題に対する本発明の改良の効果が得られず、また5.0質量%を超えると、トナーの定着性を損なう。

【0055】シリカ微粒子は、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両方が使用可能である。

【0056】粒径の小さなオイル処理シリカ粒子の母体としては、表面及びケイ酸微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O 、 SO_3^{2-} 等の製造残査のない乾式シリカの方が好ましい。

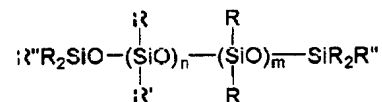
【0057】また、乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム又は塩化チタンなど他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらも包含する。

【0058】本発明に用いられるシリカ微粒子は、シランカップリング剤、シリコーンオイル等で処理することが好ましい。

【0059】シランカップリング剤としては、一般式

【0060】

【化1】



R : 炭素数1～3のアルキル基

R' : アルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変性フェニル等のシリコーンオイル変性基

R'' : 炭素数1～3のアルキル基又はアルコキシ基

例えば、ジメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等があげられる。

【0064】シリコーンオイル処理の方法は公知の技術が用いられ、例えばシリカ微粉体とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合しても良いし、ベースシリカへシリコーンオイルを噴霧する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、ベースのシリカ微粉体とを混合した後、溶剤を除去して作製しても良い。

【0065】本発明において、トナー粒子と無機微粒子

1とを混合分散しトナー前駆体を得た後、このトナー前駆体と無機微粒子2及びシリカ微粒子の混合分散を行う。このとき、従来得られなかったレベルの帯電コントロール効果が得られる。

【0066】本発明においてトナーは、トナーの重量平均粒径が4～8 μ mで、4 μ m以下のトナー粒子が3～20個数%であることが、より好ましい。

【0067】トナーの重量平均粒径が4 μ m未満である場合は、トナーの帯電が低温環境下で過剰になり易く、潜像保持体へのトナー融着、カブリ等の問題が起こり易くなる。また、トナーの重量平均粒径が8 μ mを超える場合は、カブリが起こり易くなる。

【0068】4 μ m以下のトナー粒子が3個数%未満である場合は、微小ドットの再現性が低くなりやすい。また、4 μ m以下のトナー粒子が20個数%を超える場合は、トナーの帯電が低温環境下で過剰になり易く、潜像保持体へのトナー融着、カブリ等の問題が起こり易くなる。

【0069】本発明においてトナーは、トナーの示差熱分析での吸熱ピークが60～90℃の範囲に少なくとも一つあるものが好ましい。

【0070】60～90℃に吸熱ピークを有するトナーは、トナーの帯電特性がより向上し、より好ましい結果が得られる。

【0071】吸熱ピークが60℃未満にある場合、保存安定性が損なわれ、ブロッキングなどの問題が発生しやすい。一方、90℃を超える温度に吸熱ピークがあっても、さらなるトナーの帯電特性が向上される効果が得られない。

【0072】60～90℃に吸熱ピークがあれば、90℃を超える温度域に別に吸熱ピークがあっても構わない。

【0073】また、本発明においてトナーは、トナーの示差熱分析での60～90℃の温度域の吸熱ピークの半値幅が10℃以下、さらには、6℃以下であるものがより好ましい。半値幅が10℃を超えると、潜像保持体へのトナー融着、カブリなどの防止効果がより高められない。

【0074】トナーの示差熱分析における吸熱ピークを60～90℃に有する形態にする手段としては、トナー中に示差熱分析における吸熱ピークを60～90℃に有する化合物を内添させる方法が好ましい。

【0075】示差熱分析における吸熱ピークを60～90℃にひとつ以上有する物質としては、ワックスを挙げることができる。

【0076】ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等の石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィシャートロブシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオ

レフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等、天然ワックス及びそれらの誘導体等で、誘導体には酸化物や、ビニルモノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物も含む。高級脂肪族アルコール等のアルコール；ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸或いはその化合物；酸アミド、エステル、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物ワックス、動物ワックス等、示差熱分析における吸熱ピークを60～90℃以下に有しているものであればいずれも単独もしくは併用して用いることが可能である。

【0077】ワックスの含有量としては、トナー組成物中0.3～30質量%、より好ましくは0.5～20質量%である。

【0078】本発明においてトナーに用い得る結着樹脂としては、以下のようなものが挙げられる。

【0079】加熱定着用トナーの場合は、例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン- α -クロルスチレン共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリルインデン共重合体等のスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テンペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。

【0080】本発明においてトナーには、結着樹脂として、スチレン系ポリマーが含有されているものが好ましい。スチレン系ポリマーは、それ自身の主鎖の極性が低く、トナーの帯電特性がより向上し好ましい。

【0081】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のような二重結合を有するモノカルボン酸、もしくはその置換体；アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル

酸、クロトン酸、などのアクリル酸及びその α -或いは β -アルキル誘導体；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体または無水マレイン酸などがあり、このようなモノマーを単独、或いは混合して、他のモノマーと共重合させることにより所望の重合体を作ることができる。

【0082】本発明においてトナーは、トナーのTHF可溶分のGPC測定でのピーク分子量が1.5万～3.0万であるものが好ましい。

【0083】トナーのTHF可溶分のGPC測定でのピーク分子量が1.5万～3.0万である場合は、トナーの帯電特性がより向上し、より好ましい結果が得られる。

【0084】ピーク分子量が1.5万未満である場合、トナーの帯電特性の向上の効果が得られない。また、ピーク分子量が3万を超えると定着性が損なわれ易くなる。

【0085】本発明においてトナーは、トナーの酸価が10mg KOH/g以下であることが好ましい。

【0086】トナーの酸価が10mg KOH/g以下である場合、低温環境下で過剰に帯電するトナー粒子の発生が抑制され、トナーの帯電特性がより向上し、課題に対してより好ましい結果が得られる。

【0087】本発明においてトナーは、トナーの帯電量の絶対値が40mC/kg～80mC/kgであるものが好ましい。

【0088】トナーの帯電量の絶対値が40mC/kg未満である場合は、カブリが起こり易くなるケースがある。一方、トナーの帯電量の絶対値が80mC/kgを超える場合は、潜像保持体へのトナー融着、カブリが発生し易くなるケースがある。

【0089】本発明においてトナーは、その形状係数SF-1の値が100～170、さらには、100～120、その形状係数SF-2の値が100～140、さらには、100～115である場合に、特に好ましい。

【0090】上記範囲にある形状は、比較的トナー表面が滑らかな状態にあり、トナーの帯電特性がより向上し、本発明の課題に関してより高い効果が得られる。

【0091】SF-1が170を超える場合、及び、SF-2が140を超える場合は、いずれも、トナーの帯電特性をさらに向上する効果が得られない。

【0092】本発明のトナー前駆体を得る工程において、低結晶性または非晶性の芳香族化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物を、トナー粒子、及び、無機微粒子1といっしょに混合分散することが好ましい。このときトナーの帯電特性がより向上し、本発明の課題に対して、より高い効果が得られる。

【0093】低結晶性または芳香族化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物

の添加量としては、トナー粒子に対し0.005～1.0質量部が好ましい。

【0094】0.005質量部未満では、帯電性向上の効果が得られない。また、1.0質量部を超える場合は、さらなる帯電性向上の効果が得られない。

【0095】なお、金属錯化合物としては、金属錯体または金属錯塩が挙げられる。

【0096】本発明において、芳香族化合物の金属錯化合物または金属塩としては公知のものが全て使用でき、例えば、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸系の金属化合物、モノアゾ金属化合物などがある。

【0097】また、本発明のトナー前駆体を得る工程において、オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩の混合物を、トナー粒子、及び、無機微粒子1といっしょに混合分散することがより好ましい。このときトナーの帯電特性がより向上し、本発明の課題に対して、より高い効果が得られる。

【0098】オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩の混合物の添加量としては、トナー粒子に対し0.005～1.0質量部が好ましい。

【0099】0.005質量部未満では、帯電性向上の効果が得られない。また、1.0質量部を超える場合は、さらなる帯電性向上の効果が得られない。

【0100】さらには、オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩の混合物の中心金属が、アルミニウムまたはジルコニウムである場合に特に好ましい。

【0101】本発明において、「低結晶性または非晶性」とは、X線回折装置において図1に示すように、測定強度が10000cps(count per second)以上であり、かつ半値半幅0.3degree以下であるピークを有さない状態であり、結晶性の芳香族化合物の金属錯化合物の回折パターン(図2)とは明らかに異なる。一般的にX線回折測定において、結晶性物質はブラッグの回折条件により結晶面間隔に応じて固有の回折ピークが現れ、回折強度は結晶の状態、結晶化度に依存していることから、X線回折の測定強度が10000cps以上であり、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有さない物質は、低結晶性または非晶性物質と考えることができる。実際の測定に際して測定角 2θ が6degree未満の範囲ではダイレクトビームの影響が大きく、また、測定角 2θ が大きくなると測定強度が小さくなることから、 2θ が40degreeを超える範囲では測定強度が小さく、これらの範囲では結晶または非結晶の判断を行うことは好ましくない。

【0102】本発明のX線回折の測定には、例えば、

(株) マック・サイエンス製X線回折装置MXP18を用い、CuK α 線を用い次の条件により測定を行う。

- ・X線管球：Cu
- ・管電圧：50kV
- ・管電流：300mA
- ・スキャン方法：2 θ / θ スキャン
- ・スキャン速度：2deg./min
- ・サンプリング間隔：0.02deg.
- ・発散スリット：0.50deg.
- ・受光スリット：0.3mm

【0103】本発明においてトナーは、必要に応じて、トナーに荷電制御剤を添加しても良い。

【0104】トナーを負荷電性に制御するものとして、下記の物質が挙げられる。

【0105】例えば、有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類等がある。

【0106】また、正荷電性に制御するものとして下記物質が挙げられる。

【0107】例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、燐タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類；これらを単独或いは2種類以上組み合わせ用いることができる。

【0108】上述した荷電制御剤は微粒子状で用いることが好ましい。

【0109】また、これらの荷電制御剤の個数平均粒径が4 μ m以下のもの、更には3 μ m以下のものを使用することが特に好ましい。

【0110】更に本発明のトナーを製造する際に、直接重合方法を用いる場合には、重合阻害性が無く水系媒体中への可溶化物の無い荷電制御剤が特に好ましい。

【0111】具体的化合物としては、ネガ系制御剤としてサリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の金属化合物、スル

ホン酸、カルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリクスアレイン等が利用できる。

【0112】ポジ系制御剤として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が好ましく用いられる。

【0113】該荷電制御剤の添加量は、樹脂100質量部に対し0.5～10質量部が好ましい。

【0114】本発明においてトナーに用いられる着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、マグネタイト、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0115】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。

【0116】具体的には、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180等が好適に用いられる。

【0117】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。

【0118】具体的には、C. I. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48；2、48；3、48；4、57；1、81；1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0119】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。

【0120】具体的には、C. I. ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66等が特に好適に利用できる。

【0121】これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。

【0122】本発明においてトナーに用いる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。

【0123】該着色剤の添加量は、樹脂100質量部に対し1～20質量部添加して用いられる。

【0124】黒色着色剤としてマグネタイトを用いた場合には、他の着色剤と異なり、樹脂100質量部に対し40～150質量部添加して用いられる。

【0125】本発明においてトナー粒子の製造方法としては、トナーの構成材料を、ヘンシェルミキサー、ボールミル、V字型ミキサー他の混合器を用いた混合工程、

熟ロールニーダー、エクストルーダーの如き熟混練機を用いた混練工程、混練物を冷却固化後、ジェットミルなどの粉碎機を用いた粉碎工程、粉碎物の分級工程を経て、製造される方法がある。

【0126】また、別の方法としては、モノマー、着色剤等を含有する成分を造粒・重合する工程を経て製造される方法がある。

【0127】本発明においてトナー粒子は、その製造工程として、少なくともモノマーと着色剤を含有する成分を造粒／重合する工程を経て製造される場合、特に好ましい。

【0128】この製造方法で製造されたトナー粒子は、その形状として、表面が滑らかな状態のものが得られ、トナーの帯電特性がより向上し、本発明の課題に関して、より高い効果が得られる。

【0129】この製造方法について、以下に詳細に説明する。

【0130】重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化化合物系重合開始剤が用いられる。

【0131】該重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には単量体に対し0.5~20質量%添加され用いられる。

【0132】重合開始剤の種類は、重合方法により若干異なるが、10時間半減期温度を参考に、単独又は混合し利用される。

【0133】重合度を制御するため公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

【0134】架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物、及び3個以上のビニル基を有する化合物が単独もしくは混合物として使用できる。

【0135】分散剤としては、無機化合物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウ

ム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フェライト等が挙げられる。有機化合物として、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸及びその塩、デンプン等を水相に分散させて使用できる。

【0136】これら分散剤は、重合性単量体100質量部に対して0.2~20質量部を使用することが好ましい。

【0137】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒中にて高速攪拌下にて該無機化合物を生成させることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合に好ましい分散剤を得ることができる。

【0138】また、これら分散剤の微細な分散の為に、0.001~0.1質量部の界面活性剤を使用してもよい。これは上記分散剤の所期の作用を促進する為のものであり、具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0139】本発明においては、以下の如き製造方法によって具体的にトナーを製造することが可能である。

【0140】即ち、重合性単量体中に低軟化点物質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度、時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50~90℃の温度に設定して重合を行うのが良い。また、重合反応後半に昇温しても良く、更に、トナー定着時の臭いの原因等となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。懸濁重合法においては、通常単量体系100質量部に対して水300~3000質量部を分散媒として使用するのが好ましい。

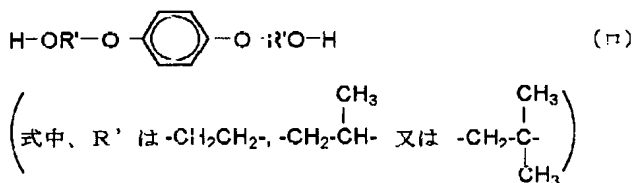
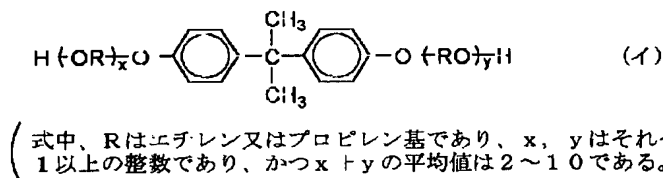
【0141】本発明において、上述の結着樹脂と共にポリエステル樹脂のような極性を有する樹脂(以下、「極

性樹脂」と称す)を併用することができる。

【0142】上記極性樹脂の添加量は、結着樹脂100質量部に対して1~25質量部使用するのが好ましく、より好ましくは2~15質量部である。1質量部未満ではトナー粒子中での極性樹脂の存在状態が不均一となり、逆に25質量部を超えるとトナー粒子表面に形成される極性樹脂の薄層が厚くなるため、いずれの場合も均一な帯電特性を得ることが困難になる。

【0143】係る極性樹脂として用いられる代表的なポリエステル樹脂の組成は、以下の通りである。

【0144】ポリエステル系樹脂のアルコール成分単量



【0146】また、上記の如き極性樹脂はそれぞれ種類の重合体に限定されるわけではなく、例えばポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリアルキルビニルエーテル、ポリアルキルビニルケトン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリルエステル、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリウレタン等様々な重合体を必要に応じて結着樹脂に添加することができる。

【0147】本発明において、トナー粒子と無機微粒子1を混合分散してトナー前駆体を得る工程Aの方法としては、ヘンシェルミキサー、ハイブリタイザーなどの装置を用い、トナー粒子と無機微粒子1とを攪拌・混合する方法を挙げることができる。

【0148】また、本発明において、トナー前駆体と無機微粒子2、シリカ微粒子を混合分散する工程Bの方法としては、上記と同様の方法を挙げることができる。

【0149】樹脂の分子量の測定方法について述べる。

【0150】樹脂の分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定される。

【0151】具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、さらに離型剤等の低軟化点物質は溶解するが樹脂は溶解し得ない有機溶剤、例えばクロロホルム等で充分洗浄又は抽出を行った後、THF(テトラヒドロフラン)に可溶した溶液をボア径が0.3μmの

体としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、下記(イ)式で表されるビスフェノール誘導体及び下記(ロ)式で示されるジオール類が挙げられる。

【0145】

【化3】

耐溶剤性メンブランフィルターで濾過したサンプルをウォーターズ社製150Cを用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量を測定する。

【0152】酸価は以下のように求められる。基本操作は、JIS-K0070に準ずる。

【0153】(1)試薬

(a) 溶剤； エチルエーテル-エチルアルコール混液(1+1または2+1)またはベンゼン-エチルアルコール混液(1+1または2+1)で、これらの溶液は使用直前にフェノールフタレインを指示薬としてN/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液で中和しておく。

(b) フェノールフタレイン溶液； フェノールフタレイン1gをエチルアルコール(95v/v%)100mlに溶かす。

(c) N/10水酸化カリウム-エチルアルコール溶液； 水酸化カリウム7.0gをできるだけ少量の水に溶かしエチルアルコール(95v/v%)を加えて1リットルとし、2~3日放置後ろ過する。標準はJIS-K8006(試薬の含量試験中滴定に関する基本事項)に準じて行う。

【0154】(2)操作

試料1~20gを正しくはかりとり、これに溶剤100mlおよび指示薬としてフェノールフタレイン溶液数滴を加え、試料が完全に溶けるまで十分に振る。固体試料の場合は水浴上で加温して溶かす。冷却後これをN/1

0水酸化カリウムエチルアルコール溶液で滴定し、指示薬の微紅色が30秒間続いたときを中和の終点とする。

【0155】(3) 計算式

下記式によって酸価を算出する。

【0156】

【数1】

$$A = \frac{B \times f \times 5.611}{S}$$

A：酸価 (mg KOH/g)

B：N/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量 (ml)

f：N/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクター

S：試料 (g)

【0157】粒度分布の測定方法について述べる。

【0158】トナーの重量平均粒径及び粒度分布は、コールターカウンターTA-I型あるいはコールターマルチサイザー (コールター社製) 等種々の方法で測定可能であるが、本発明においてはコールターマルチサイザー (コールター社製) 及びPC9801パーソナルコンピュータ (NEC製) を接続し、粒度域を16分割したデータとして出力させた。

【0159】電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1% NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON-I (コールターサイエンティフィックジャパン社製) が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記測定装置によりアパチャーとして100μmアパチャーを用いて、2μm以上のトナー体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径D4 (各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする) を求めた。

【0160】微粒子の帯電量の測定方法について述べる。

【0161】本発明の微粒子の帯電量の測定方法としては、温度：23℃、湿度：60%の環境下で、キャリアとしてEFV200/300 (パウダーデック社製) を用い、キャリア10.0gと微粒子0.2gを容量が50mlのポリエチレン製の容器に入れ、手で90回振とうする。

【0162】次いで、図3に示すような、底に500メッシュのスクリーン3のある金属製の測定容器2に前記混合物を約1gを入れ、金属製のフタ4をする。このときの測定容器2全体の質量を測りW1 (g) とする。次に吸引機 (測定容器2と接する部分は絶縁体) に置き、吸引口7から圧力2450Pa (250mmAq) で吸

引し、この状態で2分間吸引を行い微粒子を吸引除去する。このときの電位計9の電位をV (ボルト) とする。ここで、8はコンデンサーであり容量をC (mF) とする。吸引後の測定容器2全体の質量を測定しそれをW2 (g) とする。微粒子の帯電量T (mC/kg) は下記計算式より求める。

【0163】

帯電量T (mC/kg) = C × V / (W1 - W2)

【0164】本発明のトナーの帯電量の測定方法としては、トナーの量を0.5gとする以外は、上記と同じ方法で行う。

【0165】形状係数を示すSF-1、SF-2の測定方法について述べる。

【0166】本発明において、形状係数を示すSF-1、SF-2とは、例えば日立製作所製FE-SEM (S-800) を用い、1000倍に拡大した2μm以上のトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して、例えばニレコ社製画像解析装置 (Luzex III) に導入し解析を行い、下式より算出し得られた値を形状係数SF-1、SF-2と定義する。

【0167】

【数2】

$$\text{形状係数 (SF-1)} = \frac{(\text{MXLNG})^2}{\text{AREA}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$\text{形状係数 (SF-2)} = \frac{(\text{PERI})^2}{\text{AREA}} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

(式中、MXLNGは粒子の絶対最大長、PERIMEは粒子の周囲長、AREAは粒子の投影面積を示す。)

【0168】形状係数SF-1は粒子の丸さの度合いを示し、形状係数SF-2は粒子の凹凸の度合いを示している。

【0169】示差熱分析における吸熱ピークの測定方法について述べる。

【0170】本発明に係わる示差熱分析における吸熱ピークは、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定する。

【0171】たとえば、パーキンエルマー社製のDSC-7が使用できる。測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。

【0172】本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温させ前履歴をとった後、温度速度10℃/min、温度0~200℃の範囲で降温、昇温させたときに測定されるDSC曲線を用いる。

【0173】吸熱ピーク温度とは、DSC曲線において、プラスの方向のピーク温度のことであり、即ち、ピーク曲線の微分値が正から負にかわる際の0になる点を言う。

【0174】無機微粒子1及び2、並びに、シリカ微粒

子の平均一次粒径の測定方法について述べる。

【0175】本発明に係わる無機微粒子1及び2、並びに、シリカ微粒子の平均一次粒径の測定は、走査型電子顕微鏡FE-SEM(日立製作所製 S-4700)により10万倍に拡大した写真を撮影し、それぞれの粒子について500個以上の粒子について、定規、ノギスなどを用いその粒径を測定する。必要に応じて、その写真をさらに拡大して測定を行う。

【0176】測定されたそれぞれの粒子の個数平均を計算し、本発明の平均一次粒径を求める。

【0177】また、無機微粒子1及び2が同じ組成のも

測定装置:ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)

:GPC-150C(ウォーターズ社)

カラム:GMH-HT30cm2連(東ソー社製)

温度:135℃

溶媒:ο-ジクロロベンゼン(0.1%アイオノール添加)

流速:1.0ml/min

試料:0.15%の試料を0.4ml注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0181】次に、本発明の画像形成方法について図4乃至図7を参照しながら以下説明する。

【0182】図4は、本発明において好適に用いられる画像形成方法のプロセス概略図の一例である。図5は、本発明において好適に用いられる現像手段の概略図の一例である。

【0183】102は潜像担持体101に所定圧力をもって接触させた帯電手段である帯電ローラであり、金属芯金102aに導電性ゴム層102bを設け、更にその周面に離型性被膜である表面層102cを設けてある。導電性ゴム層は、0.5~10mm(好ましくは1~5mm)の厚さを有することが好ましい。該表面層102cは、離型性被膜である。離型性被膜を設けるのは、被帯電体である潜像担持体101と接触する部分へ導電性ゴム層102bからの軟化剤がしみ出さないようにするためである。そのため、軟化剤の感光体へ付着した場合の感光体の低抵抗化による画像流れ、残留トナーの感光体へのフィルミングによる帯電能力の低下を防止でき、帯電効率の低下が抑えられる。

【0184】さらに、帯電ローラに導電ゴム層を用いることで、帯電ローラと感光体との十分な接触を保つことができ帯電不良を起こすようなこともない。

【0185】離型性被膜の厚さは30μm以内(好ましくは10~30μm)が好ましい。離型性被膜の厚さの下限は、被膜のハガレ・メクレがなければ良く5μmくらいと考えられる。

【0186】離型性被膜には、ナイロン系樹脂PVDF

のである場合は、一次粒径に対する個数分布のグラフを作り、無機微粒子1及び2のそれぞれのピークの間で個数頻度の極小部分の粒径で、無機微粒子1と無機微粒子2の区別をし、それぞれの粒径領域での個数平均を計算する。

【0178】微粒子の組成の判別は、上記装置のX線マイクロアナライザーで指定した特定の元素のみを検出することにより行う。

【0179】ワックスの分子量分布の測定方法について述べる。

【0180】本発明に係るワックスの分子量分布は、

(ポリフッ化ビニリデン)及びPVDC(ポリ塩化ビニリデン)を用いることができる。

潜像担持体101の感光層としては、OPC、アモルファスシリコン、セレン或いはZnOが使用可能である。特に、感光体にアモルファスシリコンを用いた場合、他のものを使用した場合に比べて、導電ゴム層102bの軟化剤が潜像担持体101の感光層に少しでも付着すると、画像流れはひどくなるので導電ゴム層の外側に絶縁性被膜したことによる効果は大となる。

【0187】導電性ゴム層と離型性被膜表層間に感光体へのリーク防止のために高抵抗層、例えば環境変動の小さいヒドリング層を形成することも好ましい形態の一つである。115はこの帯電ローラ102に電圧を印加するための電源部であり、所定の電圧を帯電ローラ102の芯金102aに供給する。

【0188】103は転写手段としての転写用帯電器である。転写用帯電器には定電圧電源114から所定のバイアスが印加される。バイアス条件は、電流値が0.1~50μAであり、電圧値(絶対値)が500~4000Vであることが好ましい。

【0189】電圧印加手段115を有する帯電手段としての帯電ローラ102で、潜像担持体101のOPC感光体表面を例えば負極性に帯電し、潜像形成手段105としての光像露光により露光を行ない静電荷潜像を形成する。静電荷潜像を現像するための現像手段は以下の構成を有している。

【0190】104はトナー担持体であり、アルミニウムあるいはステンレスの非磁性スリーブから成る。トナー担持体はアルミニウム、ステンレスの粗管をそのまま用いてもよいが、好ましくはその表面をガラスビーズ等を吹きつけて均一に粗したものの、鏡面処理したもの、あるいは樹脂でコートをしたものがよい。

【0191】トナー110は、ホッパー109に貯蔵されており、トナー供給ローラ113によってトナー担持体104上へ供給される。供給ローラ113はポリウレタンフォーム等の発泡材よりなっており、トナー担持体104に当接し、順又は逆方向に0でない相対速度をもって回転し、トナー供給と共に、トナー担持体104上の現像後のトナー（未現像トナー）の剥ぎ取りも行っている。トナー担持体104上に供給されたトナーは、トナー塗布ブレード111によって均一且つ薄層に塗布され、かつ摩擦帯電され荷電が付与される。112はバイアス電源である。次いでこのトナー110を潜像担持体101に極めて近接（50～500 μ m）させ、潜像担持体101上に形成された潜像画像を現像する。

【0192】トナー塗布ブレード111上辺部側である基部は、トナー容器に固定保持され、下辺部側をトナー塗布ブレード111の弾性に抗してトナー担持体104の回転方向に対して逆方向にたわめ状態にして、ブレード外面側を適度の弾性押圧をもって当接させる。

【0193】トナー塗布ブレード111は、所望の極性にトナーを帯電するのに適した摩擦帯電系列の材質のものをを用いることが好ましい。

【0194】トナーが負帯電性である場合には、ウレタンゴム、ウレタン樹脂、ポリアミド、ナイロンや、正極性に帯電し易いものが好ましい。トナーが正帯電性である場合には、ウレタンゴム、ウレタン樹脂、シリコンゴム、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂（例えば、テフロン樹脂）、ポリイミド樹脂や、負極性に帯電し易いものが好ましい。また導電性ゴム、導電性樹脂等を使用しても良い。トナー担持体104に当接する部分が樹脂、ゴム等の成型体の場合はトナーの帯電性を調整するためにその中に、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化錫、ジルコニア、酸化亜鉛等の金属酸化物、カーボンブラック、一般にトナーに用いられる荷電制御剤等を含有させることも好ましい。

【0195】また、ブレードに耐久性が要求される場合には、金属弾性体に樹脂、ゴムをトナー担持体104に当接する部分に当たるように貼り合わせるものが好ましい。

【0196】上記の現像手段を用いて潜像担持体101上の静電荷潜像を現像する現像部において、トナー担持体104と潜像担持体101の表面との間で交流バイアスまたはパルスバイアスをバイアス手段としてのバイアス電源112から印加しても良い。バイアス条件としては、交流バイアスとして $V_{pp}=1000$ 乃至 3000 V、 $f=1000\sim4500$ (Hz)であり、直流バイアスとして $|DC|=200\sim500$ Vであることが好ましい。トナー担持体104と潜像担持体101との最近接部および近傍において形成された現像部でのトナー110の転移に際し、潜像担持体101の静電荷像担持面の有する静電力、および、交流バイアスまたはパル

スバイアスの作用によってトナー担持体104と潜像担持体101との間を往復運動しながらトナー110は潜像担持体101側に転移する。

【0197】転写紙Pが搬送されて、転写部にくると転写用帯電器103により転写紙Pの背面（潜像担持体側と反対面）から電圧印加手段114によって帯電をすることにより、潜像担持体101の表面上の現像画像（トナー像）が転写紙P上へ静電転写される。潜像担持体101から分離された転写紙Pは、定着手段としての加熱加圧ローラ定着器107により転写紙P上のトナー画像を定着するために定着処理される。

【0198】転写工程後の潜像担持体101に残留するトナー110は、クリーニングブレードを有するクリーニング器108で除去される。クリーニング工程後の潜像担持体101はイレース露光106により除電され、再度、帯電器102による帯電工程から始まる工程が繰り返される。

【0199】潜像担持体101の感光層としては、OPC感光ドラムに代えて静電記録用絶縁ドラムや α -Se、CdS、ZnO₂、および α -Siの如き光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムを現像条件に合わせて適宜選択使用することができる。

【0200】図6及び図7は、本発明をフルカラーの画像形成方法に適用した場合のプロセス概略図の一例である。

【0201】潜像担持体101に対向し接触回転する帯電ローラ102により潜像担持体101上に表面電位を持たせ、露光手段105により静電潜像を形成する。静電潜像は44、45、46、47により現像されトナー像が形成される。該トナー像は一色ごとに中間転写体11上多重転写され、多重トナー像が形成される。潜像担持体101から中間転写体50への転写は、電源49より中間転写体50の芯金の上にバイアスを付与することで転写電流が得られトナー像の転写が行われる。保持部材、ベルトの背面からのコロナ放電やローラ帯電を利用しても良い。中間転写体50上の多重トナー像は、転写バイアス印加電源52によりバイアス印加された転写用帯電部材51により転写材P上に一括転写される。転写用帯電部材はコロナ帯電器や、転写ローラ（図6）又は転写ベルト（図7）を用いた接触静電転写手段が用いられる。

【0202】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。

【0203】（トナー粒子の製造例1）2リットル用四つ口フラスコ中のイオン交換水700質量部に、0.1 M-Na₃PO₄水溶液450質量部を投入し、50℃に加温した後、高速攪拌装置TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、10000 rpmにて攪拌した。これに1.0 M-CaCl₂水溶液75質量部を徐々に

添加し、微小な難水溶性分散安定剤を含む水系分散媒体を得た。

(モノマー) スチレン	170質量部
n-ブチルアクリレート	30質量部
(着色剤) C. I. ピグメントブルー 15 : 3	14質量部
(荷電制御剤) サリチル酸のA1化合物	2質量部
(離型剤) ベヘニルベヘネート (融点; 73℃) (ワックスA)	30質量部
(極性樹脂) 飽和ポリエステル樹脂	20質量部
(酸価; 10mg KOH/g, ビーク分子量; 15,000)	
(架橋剤) ジビニルベンゼン	0.5質量部

を用意し、上記処方方を50℃に加温し、TK式ホモミキサー (特殊機工業製) を用いて9000rpmにて均一に溶解・分散した。これに重合開始剤2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 5質量部を加えて溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0205】前記ホモミキサーの2リットルフラスコ中で調製した水系分散媒体に、上記単量体組成物を投入した。60℃で、窒素雰囲気としたTKホモミキサーを用いて、8000rpmで攪拌し、単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、1時間後に昇温速度40℃/hrで70℃に昇温し、さらに4時間後、昇温速度40℃/hrで80℃に昇温し、その後は80℃にて5時間重合させた。

【0206】重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、反応生成物を冷却し、塩酸を加えてリン酸カルシウム塩を溶解し、濾過、水洗、乾燥、分級することにより、シアントナー粒子1を得た。

【0207】<トナーの製造例1>
シアントナー粒子1; 100質量部に対して、平均一次粒径が200nm (帯電量; -2.1mC/kg) のルチル型酸化チタン微粒子 (無機微粒子1A); 0.5質量部をヘンシェルミキサー10B (三井三池化工機 (株)) で4000rpmにて3分間混合分散してトナー前駆体を得たのち、同ヘンシェルミキサーに、平均一次粒径が8nmのヘキサメチルジシラザンで表面処理されたシリカ微粒子 (シリカA); 1質量部、及び、平均一次粒径が45nmのイソブチルシランで表面処理された酸化チタン微粒子 (無機微粒子2A); 0.15質量部を添加して、3000rpmにて5分間混合分散してトナー1を得た。

【0208】トナー1の重量平均粒径は7.0μm、4μm以下の粒子は8.3個数%であった。トナー1の示差熱分析での吸熱ピークは73℃にあり、その吸熱ピークの半値幅は3.2℃であった。トナー1のGPC測定でのピーク分子量は21000であった。トナー1の酸価は4.2mg KOH/gであった。トナー1の帯電量は-58mC/kgであった。トナー1の形状係数SF-1は109、SF-2は104であった。

【0209】<トナーの製造例2~11>トナーの製造例1で用いた無機微粒子1Aのかわりに、表1に示した

【0204】一方、分散質として

無機微粒子を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー2~11を得た。

【0210】<トナーの製造例12>トナーの製造例1で用いた無機微粒子1Aを用いない以外は、トナーの製造例1と同様にしてトナー12を得た。

【0211】<トナーの製造例13>トナーの製造例1で用いた無機微粒子2Aを用いない以外は、トナーの製造例1と同様にしてトナー13を得た。

【0212】<トナーの製造例14>トナーの製造例1で用いたシリカAを用いないこと、無機微粒子2Aの添加量を1.0質量部にする以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー14を得た。

【0213】<トナーの製造例15~22>トナーの製造例1で用いた無機微粒子2Aのかわりに、表2に示した無機微粒子を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー15~22を得た。

【0214】<トナーの製造例23~25>トナーの製造例1で用いたシリカ微粒子Aのかわりに、表3に示したシリカ微粒子を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー23~25を得た。

【0215】(トナー粒子の製造例2~5) トナー粒子の製造例1において、トナー製造の分級工程の分級条件をかえる以外はトナー粒子の製造例1と同様にして、表4に示すトナー粒子2~5を得た。

【0216】<トナーの製造例26~29>トナーの製造例1で用いたトナー粒子1にかえてトナー粒子2~5を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー26~29を得た。

【0217】(トナー粒子の製造例6~9) トナー粒子の製造例1で用いたワックスAにかえて表5に示したワックスB~Eを用いる以外はトナー粒子の製造例1と同様にして、表4に示すトナー粒子6~9を得た。

【0218】<トナーの製造例30~33>トナーの製造例1で用いたトナー粒子1にかえてトナー粒子6~9を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー30~33を得た。

【0219】(トナー粒子の製造例10~13) トナー粒子の製造例1において、重合開始剤及び反応温度を調節することにより、GPC測定でのピーク分子量を調整した以外はトナー粒子の製造例1と同様にして、表4に

示すトナー粒子10～13を得た。

【0220】<トナーの製造例34～37>トナーの製造例1で用いたトナー粒子1にかえてトナー粒子10～13を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー34～37を得た。

【0221】(トナー粒子の製造例14～16)トナー粒子の製造例1において、*n*-ブチルアクリレートにかえて、*n*-ブチルアクリレートとマレイン酸ブチルエス
(トナー粒子の製造例17～19)

(結着樹脂) スチレン-アクリル酸ブチル共重合体	100質量部
(着色剤) C. I. ピグメントブルー15:3	7質量部
(離型剤) ペヘニルペヘネート(融点; 73℃)(ワックスA)	10質量部
(荷電制御剤) サリチル酸のA1化合物	2質量部

上記材料を予備混合した後に、130℃に設定した二軸混練押し出し器によって熔融混練を行った混練物を冷却後、粗粉碎をしジェット気流を用いた粉碎機によって微粉碎をし、さらに風力分級機を用いて分級した。さらに、ハイブリタイゼーションシステム1型(奈良機械製作所製)を用いて、機械的衝撃力により表面処理し、表面形状係数を調整した、表4に示すトナー粒子17～19を得た。

【0224】<トナーの製造例41～43>トナーの製造例1で用いたトナー粒子1にかえてトナー粒子17～19を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー41～43を得た。

【0225】(トナー粒子の製造例20)トナー粒子の製造例17において、結着樹脂としてスチレン-アクリル酸ブチルのかわりに、ポリエステル樹脂(プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸の縮重合体)を用いる以外はトナー粒子の製造例17と同様にして、表4に示すトナー粒子20を得た。

【0226】<トナーの製造例44>トナーの製造例1で用いたトナー粒子1にかえてトナー粒子20を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー44を得た。

【0227】<トナーの製造例45>トナーの製造例1において、無機微粒子1A; 0.5質量部のかわりに、無機微粒子1A; 0.3質量部と無機微粒子1C; 0.3質量部を併用する以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー45を得た。

【0228】<トナーの製造例46>トナーの製造例1において、無機微粒子2A; 0.15質量部のかわりに、無機微粒子2A; 0.1質量部と無機微粒子2C; 0.1質量部を併用する以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー46を得た。

【0229】<トナーの製造例47>トナーの製造例1

テルを併用する以外はトナー粒子の製造例1と同様にして、表4に示すトナー粒子14～16を得た。

【0222】<トナーの製造例38～40>トナーの製造例1で用いたトナー粒子1にかえてトナー粒子14～16を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー38～40を得た。

【0223】

において、無機微粒子1, 2及びシリカ微粒子Aを同時にトナー粒子と3000rpmにて5分間混合分散する以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー47を得た。

【0230】<トナーの製造例48>トナーの製造例1において、無機微粒子1と同時に非晶性のジアルキルサリチル酸のアルミニウム錯化合物; 0.25質量部を混合分散する以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー48を得た。この非晶性のジアルキルサリチル酸のアルミニウム錯化合物は、X線回折測定において、測定角 2θ が6乃至40degreeの範囲に測定強度が1000cps以上で、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有していないことを確認した。

【0231】<トナーの製造例49>トナーの製造例48において、非晶性のジアルキルサリチル酸のアルミニウム錯化合物; 0.25質量部にかえて、表6に示した芳香族化合物及び添加量とした以外はトナーの製造例48と同様にしてトナー49～56を得た。ここで、「非晶性ジアルキルサリチル酸のジルコニウム錯化合物4B」、「非晶性ジアルキルサリチル酸のクロム錯化合物4C」、及び、「非晶性モノアゾ系Fe錯化合物4D」は、X線回折測定において、測定角 2θ が6乃至40degreeの範囲に測定強度が10000cps以上で、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有していないことを確認した。また、「結晶性アゾ系Fe錯化合物4E」は、X線回折測定において、測定強度が最大のピークとして、 $2\theta=13.6\text{degree}$ に測定強度が15000cpsであり、半値半幅=0.13のピークを有しており、結晶性物質であることを確認した。

【0232】

【表1】

無機微粒子1	組成	平均1次粒径[nm]	帯電量[mC/kg]
1A	ルチル型酸化チタン	200	-2.1
1B	アナターゼ型酸化チタン	130	-2.6
1C	酸化アルミニウム	280	+3.6
1D	酸化亜鉛	350	+2.2
1E	酸化ジルコニウム	320	-3.2
1F	表面にアルミニウム酸化物を付着させた酸化チタン	250	+4.1
1G	酸化アルミニウム	1200	-3.5
1H	酸化マグネシウム	200	+20
1I	α -酸化鉄	250	-2.3
1J	アナターゼ型酸化チタン	75	-8.2
1K	チタン酸ストロンチウム	700	-4.7

【0233】

【表2】

無機微粒子2	組成	平均1次粒径[nm]
2A	イソブチルシランで表面処理した酸化チタン	45
2B	ジメチルシリコンオイルで表面処理した酸化チタン	50
2C	酸化アルミニウム	25
2D	イソブチルシランで表面処理した酸化アルミニウム	55
2E	アナターゼ型酸化チタン	15
2F	イソブチルシランで表面処理した酸化チタン	30
2G	酸化マグネシウム	60
2H	ヘキサメチルジシランで表面処理したシリカ	40
2I	アナターゼ型酸化チタン	90

【0234】

【表3】

シリカ微粒子	組成	平均1次粒径[nm]
A	ヘキサメチルジシランで表面処理したシリカ	8
B	ヘキサメチルジシランで表面処理したシリカ	12
C	ジメチルシリコンオイルとヘキサメチルジシランで表面処理したシリカ	18
D	ヘキサメチルジシランで表面処理したシリカ	40

【0235】

【表4】

トナー 粒子	粒度 質量平均粒径 70(μm)	4 μm 以下 83(個数%)	示差熱分析吸熱ピーク ピーク温度 73($^{\circ}\text{C}$)	半値幅 32($^{\circ}\text{C}$)	分子量 21000	群荷 ($\text{mC}/\text{H}_2/\text{g}$)	帯電量 (mC/kg)	形状係数 SF-1	SF-2
1	70	83	73	32	21000	4.2	-58	109	104
2	76	31	73	32	22000	4	-49	110	104
3	83	28	73	32	23000	4.2	-46	112	105
4	39	67.0	73	32	22000	4.3	-78	109	105
5	66	22.0	73	32	21000	4.1	-77	110	105
6	71	82	65	28	21000	4.3	-64	110	104
7	72	81	87	40	23000	4.4	-69	109	103
8	72	82	95	47	20000	4.3	-51	113	106
9	72	82	75	14	22000	4.2	-51	110	106
10	73	74	73	32	12000	4.2	-53	111	106
11	70	87	73	32	17000	4.1	-53	110	104
12	74	80	73	32	27000	4.1	-50	112	105
13	73	82	73	32	32000	4.2	-60	111	105
14	73	75	73	32	21000	8.3	-56	110	104
15	73	72	73	32	23000	11.5	-57	109	103
16	72	73	73	32	23000	18	-52	111	105
17	72	8	73	32	21000	1.5	-59	119	115
18	71	82	73	32	23000	1.7	-61	162	138
19	7	8	73	32	22000	1.6	-69	171	146
20	71	84	73	32	22000	14	-62	119	112

【0236】

【表5】

ワックス	組成	融点($^{\circ}\text{C}$)	半値幅($^{\circ}\text{C}$)
A	ヘニルベヘネート	73	3.2
B	パラフィンワックス	65	2.8
C	パラフィンワックス	87	4.0
D	ポリエチレンワックス	95	4.7
E	ポリエチレンワックス	76	14.2

【0237】

【表6】

芳香族化合物 種類	組成
4A	非晶性ジアルキルサルチル酸の アルミニウム錯化合物
4B	非晶性ジアルキルサルチル酸の ジルコニウム錯化合物
4C	非晶性ジアルキルサルチル酸の クロム錯化合物
4D	非晶性セノアゾ系F ₉ 錯化合物
4E	結晶性アゾ系F ₉ 錯化合物

【0238】〔実施例1～44、比較例1～12〕市販のフルカラープリンターLBP-2160（キヤノン製）を、トナー担持体の回転周速が400mm/s

c、トナー塗布ブレードをショアーD硬度50度のポリアミド含有ゴム層を有する弾性ブレードとなるように改造し、トナー1～56を適用し、評価を行った。

【0239】低湿環境下で発生する潜像保持体へのトナー融着については、15 $^{\circ}\text{C}$ /10%RHの低温低湿環境において、25%印字率のベタ画像を連続プリント（5000枚）した後評価した。

【0240】潜像保持体へのトナー融着については、ベタ画像上に現れたトナー融着に伴うドット上の白抜け欠陥の数で評価した。

【0241】なお、トナー融着に伴うドット上の白抜け欠陥の数が、0～2個は良好、3～6個は実用上の問題なし、7～9個は実用上の問題が小、10個以上は実用上問題となるレベルである。

【0242】一方、低湿環境下で発生するカブリ現象については、23 $^{\circ}\text{C}$ /5%RHの環境で、1%印字率のライン画像を連続プリント（5000枚）した後、潜像保持体上のカブリを測定した。

【0243】カブリについては、潜像保持体上のカブリをテープで転写させ、そのテープを白紙に貼り、レファレンステープの反射率との差をリフレクトメーター（東京電色（株）製）により測定した。

【0244】なお、潜像保持体上のカブリが、10%未満は良好、10%以上18%未満は実用上の問題が小、18%以上は実用上問題となるレベルである。

【0245】評価結果を表7～11に示す。

	トナー	トナー 粒子	無機微粒子1 種類	添加量	無機微粒子2 種類	添加量	シリカ微粒子 種類	添加量	融着 (個)	カブリ (%)
実施例1	1	1	1A	0.5(部)	2A	0.15(部)	A	1.0(部)	0	4
実施例2	2	1	1B	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	4
実施例3	3	1	1C	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	4
実施例4	4	1	1D	0.5	2A	0.15	A	1.0	2	6
実施例5	5	1	1E	0.5	2A	0.15	A	1.0	2	6
実施例6	6	1	1F	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	4
比較例1	7	1	1G	0.5	2A	0.15	A	1.0	25	26
比較例2	8	1	1H	0.5	2A	0.15	A	1.0	22	23
比較例3	9	1	1I	0.5	2A	0.15	A	1.0	20	20
比較例4	10	1	1J	0.5	2A	0.15	A	1.0	21	24
比較例5	11	1	1K	0.5	2A	0.15	A	1.0	15	23
比較例6	12	1	-	-	2A	0.15	A	1.0	21	21
比較例7	13	1	1A	0.5	-	-	A	1.0	18	20
比較例8	14	1	1A	0.5	2A	1.0	-	-	18	23

【0249】

【表8】

	トナー	トナー 粒子	無機微粒子1 種類	添加量	無機微粒子2 種類	添加量	シリカ微粒子 種類	添加量	融着 (個)	カブリ (%)
実施例7	15	1	1A	0.5(部)	2B	0.15(部)	A	1.0(部)	0	6
実施例8	16	1	1A	0.5	2C	0.15	A	1.0	0	4
実施例9	17	1	1A	0.5	2D	0.15	A	1.0	0	6
実施例10	18	1	1A	0.5	2E	0.15	A	1.0	2	7
実施例11	19	1	1A	0.5	2F	0.15	A	1.0	0	4
実施例12	20	1	1A	0.5	2G	0.15	A	1.0	2	7
比較例9	21	1	1A	0.5	2H	0.15	A	1.0	24	23
比較例10	22	1	1A	0.5	2I	0.15	A	1.0	20	20
実施例13	23	1	1A	0.5	2A	0.15	B	1.0	0	4
実施例14	24	1	1A	0.5	2A	0.15	C	1.0	0	6
比較例11	25	1	1A	0.5	2A	0.15	D	1.0	18	25

【0250】

【表9】

	トナー	トナー 粒子	無機微粒子1 種類	添加量	無機微粒子2 種類	添加量	シリカ微粒子 種類	添加量	融着 (個)	カブリ (%)
実施例15	26	2	1A	0.5(部)	2A	0.15(部)	A	1.0(部)	0	6
実施例16	27	3	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	6
実施例17	28	4	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	4	8
実施例18	29	5	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	2	7
実施例19	30	6	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	6
実施例20	31	7	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	6
実施例21	32	8	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	3	8
実施例22	33	9	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	3	9
実施例23	34	10	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	2	7
実施例24	35	11	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	6
実施例25	36	12	2A	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	6
実施例26	37	13	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	7

【0251】

【表10】

	トナー	トナー 粒子	無機微粒子1 種類	添加量	無機微粒子2 種類	添加量	シリカ微粒子 種類	添加量	融着 (個)	カブリ (%)
実施例27	38	14	1A	0.5(部)	2A	0.15(部)	A	1.0(部)	0	6
実施例28	39	15	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	2	6
実施例29	40	16	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	2	7
実施例30	41	17	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	2	6
実施例31	42	18	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	3	7
実施例32	43	19	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	5	8
実施例33	44	20	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	3	8
実施例34	45	1	1A/1C	0.3/0.3	2A	0.15	A	1.0	0	4
実施例35	46	1	1A	0.5	2A/2C	0.1/0.1	A	1.0	0	4

【0252】

【表11】

	トナー	融着 (個)	カブリ (%)	添加した芳香族化合物 種類	添加量
比較例12	47	9	10	—	—
実施例36	48	0	2	4A	0.25(部)
実施例37	49	0	2	4B	0.25
実施例38	50	0	4	4A	0.002
実施例39	51	0	3	4A	0.005
実施例40	52	0	3	4A	1.0
実施例41	53	0	4	4A	1.5
実施例42	54	0	3	4C	0.25
実施例43	55	0	3	4D	0.3
実施例44	56	0	4	4E	0.3

【0253】

【表12】

	トナー	現像剤担持体の 回転速度(mm/sec)	現像剤塗布ブレードの 材質	シッアーD硬度
実施例45	1	100	ポリアミドエラストマー	25度
実施例46	1	200	ポリアミドエラストマー	40度
実施例47	1	500	ポリアミドエラストマー	50度
実施例48	1	700	ポリアミドエラストマー	65度
実施例49	1	800	ポリアミドエラストマー	70度

【0254】

【表13】

	トナー	トナー 粒子	無機微粒子1 種類	添加量	無機微粒子1 種類	添加量	シリカ微粒子 種類	添加量	融着 (個)	低湿低湿 カブリ(%)
実施例45	1	1	1A	0.5(部)	2A	0.15(部)	A	1.0(部)	0	6
実施例46	1	1	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	4
実施例47	1	1	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	2
実施例48	1	1	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	5
実施例49	1	1	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	9

【0255】

【発明の効果】本発明によれば、微粒子の種類や粒径のみならず、添加順序なども規定することによって、極めて有効な相乗効果を発揮することができる。すなわち、低湿環境下でカラー印字比率の低い画像を多数枚印刷した場合においては、カブリ現象がなく、低湿環境下でカラー印字比率の高い画像を印刷した場合においても、潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生しない画像の形成が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】非晶性の芳香族化合物の金属錯化合物のX線回折チャートである。

【図2】結晶性の芳香族化合物の金属錯化合物のX線回折チャートである。

【図3】無機微粒子又はトナーの帯電量の測定に用いる装置の説明図である。

【図4】本発明において好適に用いられる画像形成方法のプロセス概略図である。

【図5】本発明において好適に用いられる現像手段の概略図である。

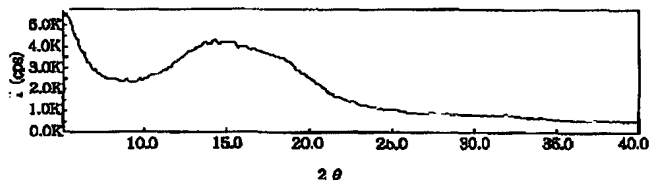
【図6】本発明において好適に用いられる画像形成方法（フルカラー）のプロセス概略図である。

【図7】本発明において好適に用いられる画像形成方法（フルカラー）のプロセス概略図である。

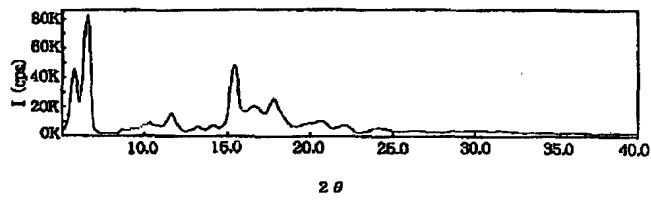
【符号の説明】

- 1 吸引機
- 2 測定容器
- 3 導電性スクリーン（500メッシュ）
- 4 フタ
- 5 真空計
- 6 風量調節弁
- 7 吸引口
- 8 コンデンサー
- 9 電位計
- 101 潜像担持体
- 102 帯電ローラ
- 103 転写用帯電部材
- 104 トナー担持体
- 107 定着器
- 110 トナー
- 111 トナー塗布ブレード
- 113 供給ローラ
- P 転写紙

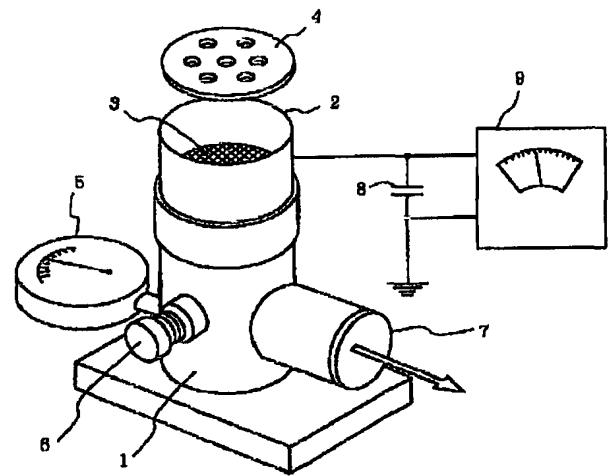
【図1】



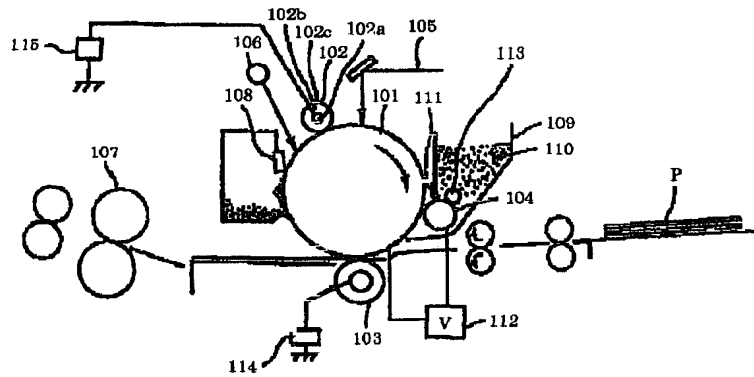
【図2】



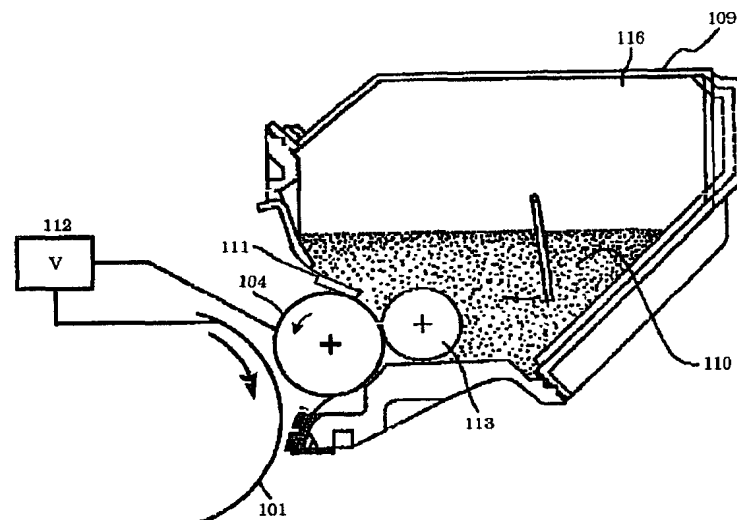
【図3】



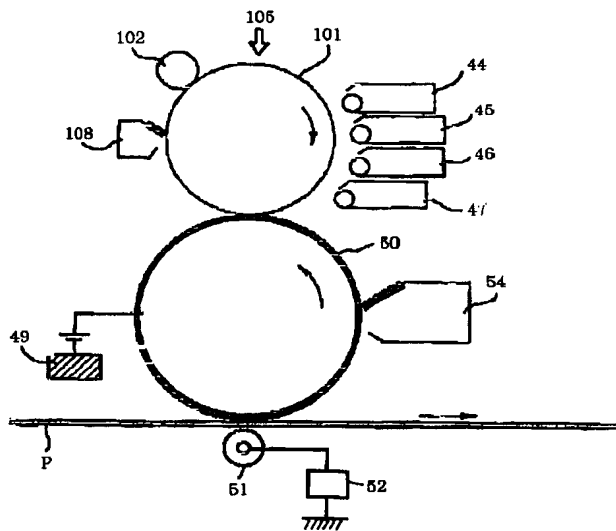
【図4】



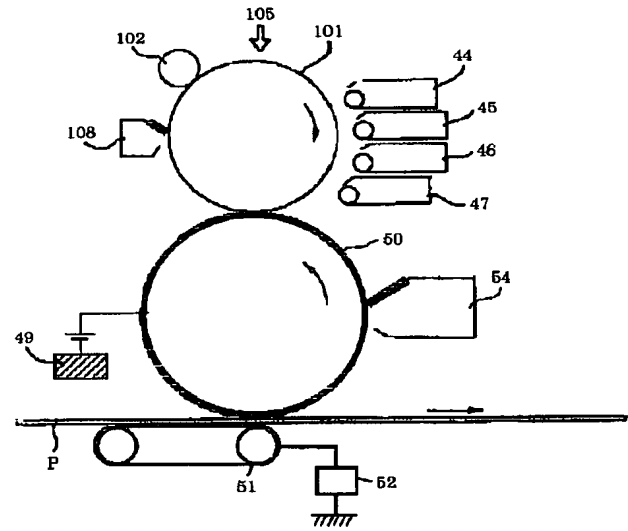
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
G 0 3 G 15/08識別記号
5 0 1
5 0 4
5 0 7F I
G 0 3 G 15/08 5 0 4 A
9/08 3 2 5
3 8 1
3 8 4
15/08 5 0 7 L

(参考)

(72)発明者 鈴木 喜子和
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内(72)発明者 五十嵐 友昭
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内(72)発明者 久保 敦史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内Fターム(参考) 2H005 AA01 AA08 AA15 AA21 AB06
AB10 CA03 CA21 CA25 CB07
CB13 EA01 EA03 EA05 EA06
EA10 FA07
2H077 AC04 AD02 AD06 AD13 AD17
AD23 AE03 BA03 DB14 DB15
EA14 FA22

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A process of supplying a toner on toner support by a feed roller; press a toner on this toner support with a toner spreading braid, and apply a toner on toner support by predetermined thickness, and. A process of making a toner rubbing and giving an electric charge to this toner; An electrostatic charge latent image formed in latent image support is developed with one ingredient of nonmagnetic development system with a toner to which it was applied on this toner support, A process transferred to a transfer material without passing a process; developed image which forms a developed image via an intermediate transfer body; In an image formation method which has the process that a picture which is not established [which was transferred] is established, at least, This toner carries out mixture dispersion of particle toner and the inorganic particles 1 which contain binding resin and colorant at least, and a toner precursor is obtained, It is a toner produced by carrying out mixture dispersion of a toner precursor, the inorganic particles 2, and a silica particle which were obtained, Titanium whose first [an average of] particle diameter these inorganic particles 1 is 80 nm – 800 nm, An image formation method, wherein it is the inorganic particles chosen from one oxide of aluminum, zinc, and a zirconium, the first [an average of] particle diameter is [this inorganic particle 2] inorganic particles other than silica below 80 nm and the first [an average of] particle diameter of a silica particle is less than 30 nm.

[Claim 2] The image formation method according to claim 1, wherein rotary peripheral speed of this toner support is 100–800 mm/sec.

[Claim 3] The image formation method according to claim 1, wherein rotary peripheral speed of this toner support is 200–700 mm/sec.

[Claim 4] The image formation method according to any one of claims 1 to 3, wherein this toner spreading braid has a polyamide content rubber layer in a toner support side surface.

[Claim 5] The image formation method according to any one of claims 1 to 3, wherein this toner spreading braid has a with a Shore D hardness [25 degree or more / 65 degree or less] polyamide content rubber layer in a toner support side surface.

[Claim 6] The image formation method according to any one of claims 1 to 5, wherein the first [an average of] particle diameter of these inorganic particles 1 is 100 nm – 500 nm.

[Claim 7] The image formation method according to any one of claims 1 to 6, wherein electrification quantity of this inorganic particle 1 is 10 or less mC/kg in an absolute value.

[Claim 8] The image formation method according to any one of claims 1 to 7, wherein these inorganic particles 1 are either oxides of titanium and aluminum.

[Claim 9] The image formation method according to any one of claims 1 to 8, wherein the first [an average of] particle diameter of this inorganic particle 2 is 70 nm or less.

[Claim 10] The image formation method according to any one of claims 1 to 9, wherein these inorganic particles 2 are either oxides of titanium and aluminum.

[Claim 11] The image formation method according to any one of claims 1 to 10, wherein weight average particle sizes of this toner are 4 micrometers – 8 micrometers and the percentage of 4 micrometers or less is several 3–20 percent.

[Claim 12] The image formation method according to any one of claims 1 to 11, wherein there is at least one endothermic peak between 60 ** – 90 ** by differential thermal analysis of this toner.

[Claim 13] The image formation method according to any one of claims 1 to 12 with which this toner is characterized by half breadth of an endothermic peak in differential thermal analysis being 10 ** or less.

[Claim 14] The image formation method according to any one of claims 1 to 13, wherein this toner is a toner which contains styrene system polymer as binding resin.

[Claim 15] The image formation method according to any one of claims 1 to 14, wherein peak molecular weights in gel-permeation-chromatography (GPC) measurement of this toner are 15000–30000.

[Claim 16] The image formation method according to any one of claims 1 to 15, wherein acid value of this toner is 10 or less mgKOH/g.

[Claim 17] The image formation method according to any one of claims 1 to 16, wherein absolute values of

electrification quantity of this toner are 40 mC/kg – 80 mC/kg.

[Claim 18]The image formation method according to any one of claims 1 to 17, wherein profile coefficient SF-1 of this toner is 100–170 and profile coefficient SF-2 are 100–140.

[Claim 19]The image formation method according to any one of claims 1 to 17, wherein profile coefficient SF-1 of this toner is 100–120 and profile coefficient SF-2 are 100–115.

[Claim 20]The image formation method according to any one of claims 1 to 19, wherein this particle toner is manufactured through a granulation / process of polymerizing, in an ingredient which contains a monomer and colorant at least as a manufacturing process.

[Claim 21]On a process of obtaining a toner precursor, and in particle toner, the inorganic ** this particles 1, and ** X diffraction, The measurement angle 2 theta is [measured intensity] not less than 10000 cps at the range of 6 thru/or 40degree, And the image formation method according to any one of claims 1 to 20 carrying out mixture dispersion of the mixture of a metal complex compound of aromatic compounds of a low crystal or amorphism nature which does not have a peak whose half width at half maximum is 0.3 or less degree, metal salt, or a metal complex compound and metal salt.

[Claim 22]The image formation method according to any one of claims 1 to 20 carrying out mixture dispersion of the mixture of ** inorganic matter particles 1 and a metal complex compound of ** hydroxy acid compound, metal salt, or a metal complex compound and metal salt in a process of obtaining a toner precursor. [particle toner, and]

[Claim 23]The image formation method according to claim 22, wherein a central metal of a mixture of a metal complex compound of this hydroxy acid compound, metal salt, or a metal complex compound and metal salt is aluminum or a zirconium.

[Claim 24]A process of supplying a toner on toner support by a feed roller; press a toner on this toner support with a toner spreading braid, and apply a toner on toner support by predetermined thickness, and. A process of making a toner rubbing and giving an electric charge to this toner; An electrostatic charge latent image formed in latent image support is developed with one ingredient of nonmagnetic development system with a toner to which it was applied on this toner support, A process transferred to a transfer material without passing a process; developed image which forms a developed image via an intermediate transfer body; It is a toner for image formation used for an image formation method which has the process that a picture which is not established [which was transferred] is established, at least, This toner carries out mixture dispersion of particle toner and the inorganic particles 1 which contain binding resin and colorant at least, and a toner precursor is obtained, It is a toner produced by carrying out mixture dispersion of a toner precursor, the inorganic particles 2, and a silica particle which were obtained, these inorganic particles 1 being inorganic particles chosen from one oxide of titanium whose first [an average of] particle diameter is 80 nm – 800 nm, aluminum, zinc, and a zirconium, and the first [an average of] particle diameter being [these inorganic particles 2] inorganic particles other than silica below 80 nm, and, A toner for image formation, wherein the first [an average of] particle diameter of a silica particle is less than 30 nm.

[Claim 25]The toner for image formation according to claim 24, wherein rotary peripheral speed of this toner support is 100–800 mm/sec.

[Claim 26]The toner for image formation according to claim 24, wherein rotary peripheral speed of this toner support is 200–700 mm/sec.

[Claim 27]The toner for image formation according to any one of claims 24 to 26, wherein this toner spreading braid has a polyamide content rubber layer in a toner support side surface.

[Claim 28]The toner for image formation according to any one of claims 24 to 26, wherein this toner spreading braid has a with a Shore D hardness [25 degree or more / 65 degree or less] polyamide content rubber layer in a toner support side surface.

[Claim 29]The toner for image formation according to any one of claims 24 to 28, wherein the first [an average of] particle diameter of these inorganic particles 1 is 100 nm – 500 nm.

[Claim 30]The toner for image formation according to any one of claims 24 to 29, wherein electrification quantity of this inorganic particle 1 is 10 or less mC/kg in an absolute value.

[Claim 31]The toner for image formation according to any one of claims 24 to 30, wherein these inorganic particles 1 are either oxides of titanium and aluminum.

[Claim 32]The toner for image formation according to any one of claims 24 to 31, wherein the first [an average of] particle diameter of this inorganic particle 2 is 70 nm or less.

[Claim 33]The toner for image formation according to any one of claims 24 to 32, wherein these inorganic particles 2 are either oxides of titanium and aluminum.

[Claim 34]The toner for image formation according to any one of claims 24 to 33, wherein weight average particle sizes of this toner are 4 micrometers – 8 micrometers and the percentage of 4 micrometers or less is several 3–20 percent.

[Claim 35]The toner for image formation according to any one of claims 24 to 34, wherein there is at least one endothermic peak between 60 ** – 90 ** by differential thermal analysis of this toner.

[Claim 36]The toner for image formation according to any one of claims 24 to 35 with which this toner is characterized by half breadth of an endothermic peak in differential thermal analysis being 10 ** or less.

[Claim 37]The toner for image formation according to any one of claims 24 to 36, wherein this toner is a toner which contains styrene system polymer as binding resin.

[Claim 38]The toner for image formation according to any one of claims 24 to 37, wherein peak molecular weights in gel-permeation-chromatography (GPC) measurement of this toner are 15000-30000.

[Claim 39]The toner for image formation according to any one of claims 24 to 38, wherein acid value of this toner is 10 or less mgKOH/g.

[Claim 40]The toner for image formation according to any one of claims 24 to 39, wherein absolute values of electrification quantity of this toner are 40 mC/kg - 80 mC/kg.

[Claim 41]The toner for image formation according to any one of claims 24 to 40, wherein profile coefficient SF-1 of this toner is 100-170 and profile coefficient SF-2 are 100-140.

[Claim 42]The toner for image formation according to any one of claims 24 to 40, wherein profile coefficient SF-1 of this toner is 100-120 and profile coefficient SF-2 are 100-115.

[Claim 43]The toner for image formation according to any one of claims 24 to 42, wherein this particle toner is manufactured through a granulation / process of polymerizing, in an ingredient which contains a monomer and colorant at least as a manufacturing process.

[Claim 44]On a process of obtaining a toner precursor, and in particle toner, the inorganic ** this particles 1, and ** X diffraction, The measurement angle 2 theta is [measured intensity] not less than 10000 cps at the range of 6 thru/or 40degree, And the toner for image formation according to any one of claims 24 to 43 carrying out mixture dispersion of the mixture of a metal complex compound of aromatic compounds of a low crystal or amorphism nature which does not have a peak whose half width at half maximum is 0.3 or less degree, metal salt, or a metal complex compound and metal salt.

[Claim 45]The toner for image formation according to any one of claims 24 to 43 carrying out mixture dispersion of the mixture of ** inorganic matter particles 1 and a metal complex compound of ** hydroxy acid compound, metal salt, or a metal complex compound and metal salt in a process of obtaining a toner precursor. [particle toner, and]

[Claim 46]The toner for image formation according to claim 45, wherein a central metal of a mixture of a metal complex compound of this hydroxy acid compound, metal salt, or a metal complex compound and metal salt is aluminum or a zirconium.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to electro photography, electrostatic recording, the image formation method like electrostatic printing especially the image formation method that develops negatives using monocomponent toner and forms a picture, and the toner for image formation. In detail, this invention relates to the image formation method and the toner for image formation which make it transfer on a transfer material and acquire a picture after forming a developed image on the body beforehand at the time of *****.

[0002]

[Description of the Prior Art] Many methods are known as conventionally indicated as a xerography to a U.S. Pat. No. 2,297,691 specification, JP,42-23910,B, JP,43-24748,B, etc. After using a photoconductivity substance generally, forming an electric latent image on a photo conductor, developing this latent image using a toner subsequently and transferring a toner image to the transfer material like paper if needed, it is established with heating, a pressure, heat pressing, or solvent vapor, and a final image is obtained. The toner which transferred and remained on the photo conductor is cleaned by various methods, and an above-mentioned process is repeated.

[0003] Such a reproducing unit began to be used in recent years in the field of the personal copy for the printers or individuals as an output of not only the copying machine for paperwork for copying a mere common original manuscript but a computer.

[0004] Therefore, spec. [printer / a reproducing unit], such as small size, a light weight, improvement in the speed, and low power consumption, is pursued, and machinery is increasingly constituted from a simpler element by various points.

[0005] For example, the two-ingredient developing method which mixes and uses a toner and a career as a method of developing an electrostatic latent image, and one ingredient of magnetism developing method only using magnetic toner are generally known.

[0006] If a two-ingredient developing method is considered from the point of using a career, and the point which needs what is called an ATR mechanism in which the mixture ratio of a toner and a career is adjusted, it is contradictory in demands, such as a miniaturization and a weight saving.

[0007] One ingredient of magnetism developing method has the fault that the correspondence to color toner from the point of using magnetic toner is difficult.

[0008] On the other hand, one ingredient of nonmagnetic developing method shown in JP,58-116559,A, JP,60-120368,A, and JP,63-271371,A attracts attention as a developing method which solves the above-mentioned problem.

[0009] In one ingredient of nonmagnetic developing method, the coat of the toner is carried out by the layer-thickness-regulation means like a braid on toner support. Although a toner is charged by friction with a braid or the toner support surface, since the toner which cannot fully be charged will exist and this will become fogging and a cause of scattering if a coated layer becomes thick, the thin layer coat of the toner must be carried out. Therefore, the power which a braid must be welded by pressure on toner support by sufficient pressure, and a toner receives at this time is larger than the power which a toner receives in the one component system developing method which used a binary system developing method and magnetic toner. For this reason, degradation of a toner breaks out easily and image deterioration, such as a fogging phenomenon, occurs.

[0010] A color copying machine/printer using the electrophotographing system in recent years, Extensive spread progresses by the network, low-pricing, etc., and usage is also diversifying the output of a picture with a low color printing ratio to many office use from a pro youth with many outputs of a picture with high color printing ratios, such as old photograph, graphics, etc.

Meeting the more various demands is called for increasingly.

[0011] There is a fogging phenomenon as a point that the performance more than before is called for.

[0012] In order to obtain a color picture, it becomes the cause of carrying out the mixed colors of the picture

formed by the toner of two or more colors to the image region of other colors if there is fogging in that case although a color picture is formed in piles, and reducing the grace of a picture. This fogging phenomenon will appear notably, when outputting many very low pictures of a color printing ratio under low humidity environments, such as an office.

[0013]The case of a [a copying machine, a printer, etc.] using an electrophotographing system used by various harsh environments is increasing in recent years.

[0014]There is weld of the toner to the latent-image-keeping object by which it is generated under low-humidity/temperature environment as a problem which happens by a harsh environment. It is the phenomenon of appearing as a punctiform defect on a picture under the influence of the toner welded on the latent-image-keeping object. It is a phenomenon especially generated at the time of printing of a picture with a high color printing ratio.

[0015]When the press speed of a device is accelerated, it becomes easy to produce degradation of a toner with improvement in the speed, and when the electrostatic property of a toner and mobility become is fully hard to be obtained, the above-mentioned problem appears more notably.

[0016]The further improvement is demanded in order to fill all high demands in recent years mentioned above.

[0017]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide the image formation method and the toner for image formation which solved the problem like the above.

[0018]That is, there is the purpose of this invention in providing an image formation method and the toner for image formation without a fogging phenomenon, when several many pictures with a low color printing ratio are printed under low humidity environment.

[0019]There is the purpose of this invention in providing the image formation method and the toner for image formation which the weld phenomenon of the toner to a latent-image-keeping object top does not generate, when a picture with a high color printing ratio is printed under low humidity environment.

[0020]

[Means for Solving the Problem]A process at which this invention supplies a toner on toner support by a feed roller; press a toner on this toner support with a toner spreading braid, and apply a toner on toner support by predetermined thickness, and. A process of making a toner rubbing and giving an electric charge to this toner; An electrostatic charge latent image formed in latent image support is developed with one ingredient of nonmagnetic development system with a toner to which it was applied on this toner support, A process transferred to a transfer material without passing a process; developed image which forms a developed image via an intermediate transfer body; In an image formation method which has the process that a picture which is not established [which was transferred] is established, at least, This toner carries out mixture dispersion of particle toner and the inorganic particles 1 which contain binding resin and colorant at least, and a toner precursor is obtained, It is a toner produced by carrying out mixture dispersion of a toner precursor, the inorganic particles 2, and a silica particle which were obtained, Titanium whose first [an average of] particle diameter these inorganic particles 1 is 80 nm - 800 nm, They are the inorganic particles chosen from one oxide of aluminum, zinc, and a zirconium, And these inorganic particles 2 are related with an image formation method, wherein the first [an average of] particle diameter is inorganic particles other than silica below 80 nm and the first [an average of] particle diameter of a silica particle is less than 30 nm.

[0021]A process at which this invention supplies a toner on toner support by a feed roller; press a toner on this toner support with a toner spreading braid, and apply a toner on toner support by predetermined thickness, and. A process of making a toner rubbing and giving an electric charge to this toner; An electrostatic charge latent image formed in latent image support is developed with one ingredient of nonmagnetic development system with a toner to which it was applied on this toner support, A process transferred to a transfer material without passing a process; developed image which forms a developed image via an intermediate transfer body; It is a toner for image formation used for an image formation method which has the process that a picture which is not established [which was transferred] is established, at least, This toner carries out mixture dispersion of particle toner and the inorganic particles 1 which contain binding resin and colorant at least, and a toner precursor is obtained, It is a toner produced by carrying out mixture dispersion of a toner precursor, the inorganic particles 2, and a silica particle which were obtained, these inorganic particles 1 being inorganic particles chosen from one oxide of titanium whose first [an average of] particle diameter is 80 nm - 800 nm, aluminum, zinc, and a zirconium, and the first [an average of] particle diameter being [these inorganic particles 2] inorganic particles other than silica below 80 nm, and, It is related with a toner for image formation, wherein the first [an average of] particle diameter of a silica particle is less than 30 nm.

[0022]

[Embodiment of the Invention]All the aforementioned technical problems were able to be solved with the image formation method and the toner for image formation which satisfied the above-mentioned requirements. By this composition, the reason which has solved the aforementioned technical problem is considered as follows.

[0023]First, this invention persons consider as follows "the fogging phenomenon generated at the time of several multi-sheet printing of a low print rate picture."

[0024]This invention persons consider that a fogging phenomenon is a phenomenon in which the toner which was not able to give proper electrification quantity adheres to the nonimage area on a latent-image-keeping object. In particular, since it will circulate through the inside of a developer repeatedly at the time of several multi-sheet printing of a low print rate picture, without developing many toners, the mechanical stress concerning a toner becomes very large. Therefore, the particles with comparatively big particle diameter will be gradually desorbed from particle toner by the mechanical shock among the particles which the toner contains. Since the particles from which it was desorbed differ in particle physical properties, such as its electrostatic property, particle diameter, specific gravity, and adhesion, from particle toner, in each process of image formation, they carry out a different action from particle toner. therefore — many — the ratio of the particles which exist in a toner in the process in which printing of several sheets is performed changes, and the electrification performances of a toner fall. Since the particles with comparatively small particle diameter are gradually buried in a toner particle surface, the mobility of a toner falls gradually. The electrostatic property of the toner by desorption and flaking of such a particle and a fluid fall became a cause, and I think that a fogging phenomenon occurs. It is easy to produce a severer fogging phenomenon under the low humidity environment to which superfluous electrification of a toner takes place especially easily. In the composition of this invention, the toner electrification control effect of the inorganic particles 1 which have controlled electrification of a toner, Improve, when the inorganic particles 2 and a silica particle exist, and further the inorganic particles 1 by mixing to particle toner strongly, Also in the operating environment by which the electrification control effect of a toner improves synergistically even on the level which was not obtained conventionally, and a mechanical shock is added to a repetition toner, Generating of the toner which can give proper electrification to a toner and is superfluously charged under low humidity environment can be prevented, and it is being surmised that fogging is controlled.

[0025]This invention persons consider that "the weld phenomenon of the toner to the latent-image-keeping object top under low humidity environment" is because the toner superfluously electrified under low humidity environment adheres strongly electrostatically on a latent-image-keeping object. When the first [an average of] particle diameter mixes strongly with particle toner the inorganic particles 1 chosen from one oxide of titanium which is 80 nm – 800 nm, aluminum, zinc, and a zirconium, This inorganic particle 1 controls electrification of a toner, controls superfluous electrification, and is surmising that firm adhesion on a latent-image-keeping object is prevented. I could prevent generating of the toner which can give proper electrification to a toner and is superfluously charged under low humidity environment for the same reason as the fogging phenomenon explained by the way, and think that the weld phenomenon of the toner to the latent-image-keeping object top under low humidity environment is solvable.

[0026]In the image formation method of this invention, the electrification control effect of a toner becomes larger by setting rotary peripheral speed of toner support to sec in 100–800 mm /.

[0027]When the rotary peripheral speed of toner support is slower than sec 100 mm /, the electrification control effect of a toner becomes the relative peripheral speed difference of toner support and a toner spreading braid is not acquired enough, but is hard to be acquired. On the other hand, when quicker 800 mm /than sec, the mechanical stress to a toner becomes large and the electrification control effect of a toner is hard to be acquired at the time of several multi-sheet printing.

[0028]In the image formation method of this invention, the electrification control effect of a toner becomes larger by setting rotary peripheral speed of toner support to sec in 200–700 mm /.

[0029]In the image formation method of this invention, the electrification control effect of a toner becomes large by using a toner spreading braid as the toner spreading braid which has a polyamide content rubber layer in the toner support side surface.

[0030]In the image formation method of this invention, the electrification control effect of a toner becomes larger by making Shore D hardness of a polyamide content rubber layer into 65 degrees or less 25 degrees or more.

[0031]In the image formation method of this invention, when the Shore D hardness of a polyamide content rubber layer is less than 25 degrees and more than 65 degrees, sufficient electrification of a toner with a toner spreading braid becomes easily acquired by neither, a toner with insufficient electrification increases, and it becomes easy to produce fogging.

[0032]Hereafter, the constituent features of this invention are explained in detail.

[0033]Titanium whose first [an average of] particle diameter of a toner is 80 nm – 800 nm in this invention, This toner precursor after carrying out mixture dispersion of the inorganic particles 1 chosen from one oxide of aluminum, zinc, and a zirconium to particle toner and obtaining a toner precursor, The inorganic particles 2 and the first [an average of] particle diameter other than the silica whose first [an average of] particle diameter is less than 80 nm carry out mixture dispersion of the silica particle which is less than 30 nm.

[0034]When the first [an average of] particle diameter of the inorganic particles 1 is less than 80 nm, the effect

of electrification control of a toner is not acquired.

[0035]On the other hand, when the first [an average of] particle diameter of the inorganic particles 1 exceeds 800 nm, it is easy to give a minute crack to a latent-image-keeping body surface, and the weld phenomenon of a toner gets worse. The electrification control effect is not fully acquired, either.

[0036]Each of titanium, aluminum, zinc, and oxides of a zirconium is white, it can use for the toner for colors, and the electrification control effect of a toner cannot give a minute crack to a latent-image-keeping body surface easily highly.

[0037]In inorganic particles other than titanium, aluminum, zinc, and one oxide of the zirconiums, all the technical problems of this invention are unsolvable in respect of the ease of damaging to a tint, electrification control nature, and a latent-image-keeping body surface.

[0038]It is more preferred that it is either oxide of titanium and aluminum in respect of the difficulty of damaging to electrification control nature and a latent-image-keeping body surface.

[0039]As for the first [an average of] particle diameter of the inorganic particles 1, it is preferred that they are 100 nm - 500 nm for the reason for heightening the above-mentioned effect more.

[0040]As for the electrification quantity of the inorganic particles 1, it is preferred that they are 10 or less mC/kg in an absolute value. At this time, the higher electrification control effect to a toner is acquired.

[0041]That by which hydrophobing processing of the surface was carried out with organic compounds, such as a coupling agent and oil, etc. can also use the inorganic particles 1.

[0042]The inorganic particles 1 may use together two or more sorts of things.

[0043]It is preferred that it is 0.05 to 5 mass % to particle toner as an addition of the inorganic particles 1. By less than 0.05 mass %, if the effect of improvement of this invention over a technical problem is not acquired and 5 mass % is exceeded, the fixability of a toner will be spoiled.

[0044]When the first [an average of] particle diameter of 2 of inorganic particles is not less than 80 nm, the electrification control effect of the inorganic particles 1 is not fully acquired, and all the technical problems of this invention cannot be solved.

[0045]As for the inorganic particles 2, it is preferred that the first [an average of] particle diameter is 70 nm or less for the reason for heightening the above-mentioned effect more.

[0046]As the inorganic particles 2, magnesium, zinc, aluminum, titanium, Oxide powder objects, such as cobalt, a zirconium, manganese, cerium, and strontium; Titanic acid calcium, Composite metal oxide granular materials, such as titanac acid magnesium, strontium titanate, and barium titanate; Boron, Carbide, such as silicon, titanium, vanadium, a zirconium, molybdenum, and tungsten; carbonate / nitrate / phosphates, such as magnesium, calcium, strontium, and barium, can be mentioned.

[0047]As for the inorganic particles 2, also in them, it is preferred that it is either oxide of titanium and aluminum. Titanium and aluminum have [especially / other things] a high effect which heightens the electrification control effect of the inorganic particles 1.

[0048]That by which hydrophobing processing of the surface was carried out with organic compounds, such as a coupling agent and oil, etc. can also use the inorganic particles 2.

[0049]Two or more sorts of things may be used together and used for the inorganic particles 2.

[0050]It is good that they are 0.01 to 1.0 mass % and further 0.02 to 0.7 mass % to particle toner as an addition of the inorganic particles 2. By less than 0.01 mass %, if the effect of improvement of this invention over a technical problem is not acquired and 1.0 mass % is exceeded, the fixability of a toner will be spoiled.

[0051]When the first [an average of] particle diameter of a silica particle is not less than 30 nm, the electrification control effect of the inorganic particles 1 is not fully acquired, and all the technical problems of this invention cannot be solved.

[0052]In this invention, I think that the high negative triboelectric charging of a silica particle has heightened the electrification control effect of the inorganic particles 1.

[0053]As for the first [an average of] particle diameter of a silica particle, it is preferred that it is 20 nm or less for the reason for heightening the above-mentioned effect more. In this case, the electrification control effect of the inorganic higher particles 1 is acquired.

[0054]It is preferred that they are 0.2 to 5.0 mass % and further 0.4 to 3.0 mass % to particle toner as an addition of a silica particle. By less than 0.2 mass %, if the effect of improvement of this invention over a technical problem is not acquired and 5.0 mass % is exceeded, the fixability of a toner will be spoiled.

[0055]It is [silica particle] usable in both what is called wet process silica manufactured from the dry process silica called what is called the dry method or fumed silica generated by the vapor-phase oxidation of the silicon halogenated compound, water glass, etc.

[0056]As a parent of an oil processing silica particle with small particle diameter, there are few silanol groups in the inside of the surface and silicic acid pulverized coal, and the dry process silica without manufacture residue, such as Na_2O and SO_3^{2-} , is more preferred.

[0057]In dry process silica, by using other metal halogenated compounds, such as an aluminium chloride or a

titanium chloride, with a silicon halogenated compound in a manufacturing process, it is also possible to obtain the compound pulverized coal of silica and other metallic oxides, and they are also included.

[0058]As for the silica particle used for this invention, it is preferred to process by a silane coupling agent, silicone oil, etc.

[0059]As a silane coupling agent, it is a general formula. [0060]

[Formula 1]

$R_m Si Y_n$

R : アルコキシ基又は塩素原子

m : 1 ~ 3 の整数

Y : { アルキル基
ビニル基, グリシドキシ基, メタクル基を含む炭化水素基

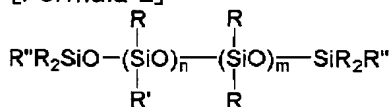
n : 3 ~ 1 の整数

It is what is come out of and shown, Typically For example, a dimethyl dichloro silane, A trimethyl KURORU silane, an allyldimethyl KURORU silane, hexamethyldisilazane, an allylphenyl dichloro silane, a benzyldimethyl KURORU silane, vinyltriethoxysilane, gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilane, vinyltriacetoxysilane, A divinyl KURORU silane, a dimethylvinyl KURORU silane, etc. can be raised.

[0061]The dry processing to which the silane coupling agent treatment of the above-mentioned silica pulverized coal makes the silane coupling agent which evaporated silica pulverized coal to what was made into the shape of a cloud by churning etc. react, Or the silane coupling agent which distributed silica in the solvent can be processed by methods generally learned, such as wet process which carries out a dropping reaction.

[0062]Generally as silicone oil, it is shown by the following formula, [0063]

[Formula 2]



R : — alkyl group R': of the carbon numbers 1-3 — silicone oil denaturation group R'', such as alkyl, halogen denaturation alkyl, phenyl, and denaturation phenyl, — an alkyl group of the :carbon numbers 1-3, or an alkoxy group — for example, Dimethyl silicone oil, alkyl modified silicone oil, alpha-methylstyrene modified silicone oil, KURORU phenyl silicone oil, fluoride modified silicone oil, etc. are raised.

[0064]A method of silicone oil processing is good also by a method which publicly known art is used, for example, may mix silica pulverized coal and silicone oil directly using mixers, such as a Henschel mixer, and sprays silicone oil to base silica. Or a solvent may be removed and produced, after making a suitable solvent dissolve or distribute silicone oil and mixing silica pulverized coal of a base.

[0065]In this invention, after carrying out mixture dispersion of particle toner and the inorganic particles 1 and obtaining a toner precursor, mixture dispersion of this toner precursor, the inorganic particles 2, and a silica particle is performed. At this time, the electrification control effect of a level which was not obtained conventionally is acquired.

[0066]In this invention, a weight average particle size of a toner is 4-8 micrometers, and, as for a toner, it is more preferred that particle toner of 4 micrometers or less is several 3-20 percent.

[0067]When a weight average particle size of a toner is less than 4 micrometers, electrification of a toner becomes superfluous easily under low humidity environment, and problems, such as toner fusion to a latent-image-keeping object and fogging, arise easily. When a weight average particle size of a toner exceeds 8 micrometers, fogging happens easily.

[0068]When particle toner of 4 micrometers or less is less than several 3 percent, the reproducibility of a minute dot becomes low easily. When particle toner of 4 micrometers or less exceeds several 20 percent, electrification of a toner becomes superfluous easily under low humidity environment, and problems, such as toner fusion to a latent-image-keeping object and fogging, arise easily.

[0069]As for a toner, in this invention, what has an endothermic peak in differential thermal analysis of a toner in at least one range which is 60-90 ** is preferred.

[0070]The electrifying characteristic of a toner which has an endothermic peak at 60-90 ** of a toner improves more, and a more desirable result is obtained.

[0071]When an endothermic peak is in less than 60 **, preservation stability is spoiled and it is easy to generate problems, such as blocking. On the other hand, even if temperature over 90 ** has an endothermic peak, an effect that the electrifying characteristic of further toner improves is not acquired.

[0072]As long as 60-90 ** has an endothermic peak, there may be an endothermic peak in a temperature region over 90 ** independently.

[0073]In this invention, that [a toner's] 10 ** or less of whose half breadth of an endothermic peak of the 60-90 ** temperature region in differential thermal analysis of a toner is 6 ** or less further is more preferred. If

half breadth exceeds 10 **, preventive effects, such as toner fusion to a latent-image-keeping object and fogging, will not be heightened more.

[0074]A method of carrying out internal [of the compound which has an endothermic peak in differential thermal analysis at 60-90 ** in a toner as a means which makes an endothermic peak in differential thermal analysis of a toner a gestalt which it has at 60-90 **] is preferred.

[0075]A wax can be mentioned as a substance which has an endothermic peak in differential thermal analysis one or more at 60-90 **.

[0076]As a wax, paraffin wax, microcrystallin wax, A petroleum system wax and its derivative, a montan wax, and its derivatives, such as PETORO lactam, With natural wax, such as a polyolefine wax represented by hydrocarbon wax by the FISHA Tropsch method and its derivative, and polyethylene and its derivative, carnauba wax, and a candelilla wax, those derivatives, etc. An oxide, and block copolymer with a vinyl monomer and a graft denaturation thing are also included in a derivative. Alcohol, such as high-class fatty alcohol; Fatty acid or its compound; acid amides, such as stearic acid and pulmitic acid, If ester, ketone, hydrogenated castor oil and its derivative, a vegetable wax, an animal wax, etc. have an endothermic peak in differential thermal analysis at 60-90 ** or less, they can be used together and used [that all are independent or].

[0077]as the content of a wax — 0.3 to 30 in toner composition mass % — it is 0.5 to 20 mass % more preferably.

[0078]The following is mentioned as binding resin which can be used for a toner in this invention.

[0079]In the case of toner for heat fixation, for example Polystyrene, Polly p-KURORU styrene, Styrene, such as polyvinyl toluene, and a single polymer of the substitution product; A styrene vinyl naphthalene copolymer, A styrene acrylic ester copolymer, a styrene methacrylic-acid-ester copolymer, A styrene ester maleate copolymer, a styrene acrylic acid copolymer, A styrene methacrylic acid copolymer, a styrene maleic acid copolymer, A styrene alpha-Krol methyl methacrylate copolymer, a styrene acrylonitrile copolymer, A styrene vinylmethyl ether copolymer, a styrene vinylethyl ether copolymer, A styrene vinyl methyl ketone copolymer, a styrene butadiene copolymer, Styrene system copolymers, such as a styrene isoprene copolymer and a styrene acrylonitrile indene copolymer; Polyvinyl chloride, Phenol resin, natural modified phenol resin, natural resin denaturation maleic acid resin, An acrylic resin, methacrylic resin, polyvinyl acetate, silicone resin, polyester resin, polyurethane, polyamide resin, furan resin, an epoxy resin, xylene resin, a polyvinyl butyral, ten pen resin, cumarone indene resin, Petroleum system resin etc. can be used.

[0080]In this invention, what styrene system polymer contains is preferred as binding resin to a toner. The polarity of a main chain of itself is low, and the electrifying characteristic of styrene system polymer of a toner improves more, and is preferred.

[0081]As comonomer to a styrene monomer of a styrene system copolymer, For example, acrylic acid, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, Acrylic acid dodecyl, acrylic acid octyl, acrylic acid-2-ethylhexyl, Acrylic acid phenyl, methacrylic acid, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Butyl methacrylate, methacrylic acid octyl, acrylonitrile, a methacrylonitrile, Monocarboxylic acid which has double bonds, such as acrylamide, or its substitution product; Acrylic acid, Acrylic acid and its alpha-, or beta-alkyl derivatives, such as methacrylic acid, alpha-ethylacrylic acid, and crotonic acid; Fumaric acid, There are unsaturated dicarboxylic acid and its monoester derivative, or maleic anhydrides, such as maleic acid and citraconic acid, etc., and a desired polymer can be made for such a monomer independence or by mixing and carrying out copolymerization to other monomers.

[0082]In this invention, that [a toner's] whose peak molecular weights in GPC measurement of THF extractives of a toner are 15,000-30,000 is preferred.

[0083]When peak molecular weights in GPC measurement of THF extractives of a toner are 15,000-30,000, the electrifying characteristic of a toner improves more and a more desirable result is obtained.

[0084]When a peak molecular weight is less than 15,000, an effect of improvement in the electrifying characteristic of a toner is not acquired. If a peak molecular weight exceeds 30,000, fixability will become is easy to be spoiled.

[0085]As for a toner, in this invention, it is preferred that acid value of a toner is 10 or less mgKOH/g.

[0086]When acid value of a toner is 10 or less mgKOH/g, generating of particle toner superfluously charged under low humidity environment is controlled, the electrifying characteristic of a toner improves more, and a more desirable result is obtained a technical problem [for].

[0087]In this invention, that [a toner's] whose absolute values of electrification quantity of a toner are 40 mC/kg - 80 mC/kg is preferred.

[0088]When an absolute value of electrification quantity of a toner is less than 40 mC/kg, there is a case where fogging happens easily. On the other hand, when an absolute value of electrification quantity of a toner exceeds 80 mC/kg, there is a case toner fusion to a latent-image-keeping object and fogging become easy to generate.

[0089]In this invention, especially a toner has [a value of 100-170 and also 100-120, and profile coefficient SF-2 of those] a preferred value of the profile coefficient SF-1, when it is 100-115 further, 100-140, and.

[0090]Shape in a mentioned range is in a state with a toner surface smooth in comparison, its electrifying characteristic of a toner improves more, and a higher effect is acquired about a technical problem of this invention.

[0091]When SF-1 exceeds 170, and when SF-2 exceeds 140, an effect of improving the electrifying characteristic of a toner further is acquired by neither.

[0092]In a process of obtaining a toner precursor of this invention, it is preferred to carry out mixture dispersion of the mixture of a metal complex compound of aromatic compounds of a low crystal or amorphism nature, metal salt, or a metal complex compound and metal salt together with particle toner and the inorganic particles 1. At this time, the electrifying characteristic of a toner improves more, and a higher effect is acquired to a technical problem of this invention.

[0093]As an addition of a mixture of a low crystal or a metal complex compound of aromatic compounds, metal salt, or a metal complex compound and metal salt, 0.005 to 1.0 mass part is preferred to particle toner.

[0094]An effect of improvement in electrostatic property is not acquired in less than 0.005 mass parts. When exceeding 1.0 mass part, an effect of the further improvement in electrostatic property is not acquired.

[0095]A metal complex or a metallic complex is mentioned as a metal complex compound.

[0096]In this invention, all things publicly known as a metal complex compound or metal salt of aromatic compounds can use it, for example, there are aromatic hydroxycarboxylic acid, metallic compounds of an aromatic mono-**** polycarboxylic acid system, monoazo metallic compounds, etc.

[0097]In a process of obtaining a toner precursor of this invention, it is more preferred to carry out mixture dispersion of a metal complex compound of a hydroxy acid compound, metal salt or a metal complex compound, and the mixture of metal salt together with particle toner and the inorganic particles 1. At this time, the electrifying characteristic of a toner improves more, and a higher effect is acquired to a technical problem of this invention.

[0098]As an addition of a metal complex compound of a hydroxy acid compound, metal salt or a metal complex compound, and a mixture of metal salt, 0.005 to 1.0 mass part is preferred to particle toner.

[0099]An effect of improvement in electrostatic property is not acquired in less than 0.005 mass parts. When exceeding 1.0 mass part, an effect of the further improvement in electrostatic property is not acquired.

[0100]Especially when a central metal of a metal complex compound of a hydroxy acid compound, metal salt or a metal complex compound, and a mixture of metal salt is aluminum or a zirconium, it is preferred.

[0101]In this invention, with "a low crystal or amorphia." As X-ray diffractometer is shown in drawing 1, measured intensity is more than 10000 cps (count per second), And it is in a state where it does not have a peak which is 0.3 or less degree of half width at half maximum, and differs from a diffraction pattern (drawing 2) of a metal complex compound of crystalline aromatic compounds clearly. Generally in X diffraction measurement, as for a crystalline substance, a peculiar diffraction peak appears according to a crystal plane interval according to Bragg's diffraction conditions, Since it depends for diffraction intensity on a state of a crystal, and a degree of crystallinity, a substance which does not have a peak whose half width at half maximum measured intensity of an X diffraction is not less than 10000 cps, and is 0.3 or less degree can be considered to be a low crystal or an amorphous substance. On the occasion of actual measurement, influence of a direct beam has the large measurement angle 2θ in less than 6 degree, If the measurement angle 2θ becomes large, since measured intensity will become small, in the range in which 2θ exceeds 40degree, measured intensity is small and it is not preferred to make a crystal or an amorphous judgment in these ranges.

[0102]In measurement of an X diffraction of this invention, it measures by the following conditions using CuK alpha rays, for example using Product X-ray diffractometer MXPmade from Mac Science18.

- X-ray tube: — Cu and tube voltage: — 50-kV and tube current: — 300-mA and scanning procedure: — 2 theta/theta scan scanning speed: — 2deg./min, and sampling period: — 0.02deg.

- Divergent slit : 0.50deg.

- Light-receiving slit : 0.3 mm [0103]In this invention, a toner may add a charge controlling agent to a toner if needed.

[0104]The following substance is mentioned as what controls a toner to negative charge.

[0105]For example, an organometallic complex and chelate compound are effective and there is a metal complex of a monoazo metal complex, an acetylacetone metal complex, aromatic hydroxy carboxylic acid, and an aromatic Daika Lebon acid system. There are other phenol derivatives, such as aromatic hydroxy carboxylic acid, aromatic mono-**** polycarboxylic acid and its metal salt, an anhydride, ester species, and a bisphenol.

[0106]The following substance is mentioned as what is controlled to positively-charged.

[0107]For example, a denaturation thing by Nigrosine, fatty acid metal salt, etc.; Tributyl benzylammonium 1-hydroxy-4-naphthosulfonate, Quarternary ammonium salt, such as tetrabutylammonium tetrafluoroborate, And onium salt and these lake colors, triphenylmethane colors, and these lake colors (as a rake-ized agent), such as phosphonium salt which is these analogs Phosphotungstic acid, phosphomolybdic acid, phosphorus tungsten molybdic acid, Tannic acid, lauric acid, gallic acid, a ferricyanide, ferrocyanide, etc., Metal salt of higher fatty acid; Dibutyltin oxide, dioctyltin oxide, JIORUGANO tin oxide [, such as dicyclohexyl tin oxide,]; — JIORUGANO tin borate [, such as dibutyltin borate, dioctyltin borate, and dicyclohexyl tin borate,]; — these — it can be independent, or two or more kinds can be combined, and it can use.

[0108]As for a charge controlling agent mentioned above, using by the shape of a particle is preferred.

[0109]Especially a thing for which number average particle diameters of these charge controlling agents use a thing 4 micrometers [or less] and also a thing of 3 micrometers or less is preferred.

[0110]When manufacturing a toner of this invention and using a direct polymerization method, especially a charge controlling agent that does not have polymerization inhibition nature and does not have a meltable ghost to inside of a drainage system medium is preferred.

[0111]As a concrete compound, as a negative system controlling agent, salicylic acid, alkyl salicylic acid, A polymers type compound, a boron compound, a urea compound, a silicon compound, a curry KUSUA lane, etc. which have metallic compounds of dialkyl salicylic acid, naphthoic acid, and Daika Lebon acid, sulfonic acid, and carboxylic acid in a side chain can be used.

[0112]A polymers type compound, a guanidine compound, an imidazole compound, etc. which have quarternary ammonium salt and this quarternary ammonium salt in a side chain as a positive system controlling agent are used preferably.

[0113]An addition of this charge controlling agent has 0.5 to 10 preferred mass part to resin 100 mass part.

[0114]As for colorant used for a toner in this invention, that by which mixing colors was carried out black using carbon black, magnetite, and the yellow / magenta / cyanogen colorant shown below as black colorant is used.

[0115]As a yellow coloring agent, a compound represented by a condensation azo compound, an isoindolinone compound, the Anthraquinone compound, an azo metal complex, a methine compound, and allyl amide compound is used.

[0116]Specifically, the C.I. pigment yellow 12, 13, 14, 15, 17, 62, 74, 83, 93, 94, 95, 109, 110, 111, 128, 129, 147, and 168 and 180 grades are used suitably.

[0117]As a magenta coloring agent, a condensation azo compound, a diketo pyrrolo pyrrole compound, Anthraquinone, a quinacridone compound, a base color rake compound, a naphthol compound, a benz imidazolone compound, a thioindigo compound, and a perylene compound are used.

[0118]The C.I. pigment red 2, 3, 5, 6, 7, and 23, 48; 2, 48; 3, 48; 4, 57; 1, 81; 1, and 144, 146, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221 and 254 are especially specifically preferred.

[0119]As cyanogen colorant, a copper-phthalocyanine compound and its derivative, the Anthraquinone compound, a base color rake compound, etc. can be used.

[0120]Specifically, the C.I. pigment blues 1, 7, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 60, and 62 and 66 grades can use suitably especially.

[0121]These colorant is independent, or it can mix and it can be further used in the state of a solid solution.

[0122]Colorant used for a toner in this invention is chosen from a point of a hue angle, chroma saturation, brightness, weatherability, OHP transparency, and dispersibility to inside of a toner.

[0123]To resin 100 mass part, an addition of this colorant carries out 1-20 mass-part addition, and is used.

[0124]When magnetite is used as black colorant, unlike other colorant, to resin 100 mass part, 40-150 mass-part addition is carried out, and it is used.

[0125]In this invention, as a manufacturing method of particle toner, A mixing process [component / of a toner] using a mixer besides a Henschel mixer, a ball mill, and V shape mixer, There is a method manufactured after

cooling solidification through a classification process of a grinding process and a grinding thing using grinders, such as a jet mill, in a mixing step and kneaded material using a heat kneading machine like a hot calender roll kneader and an extruder.

[0126] There is a method manufactured through a granulation and a process of polymerizing, as an option in an ingredient containing a monomer, colorant, etc.

[0127] It is especially desirable when particle toner is manufactured through a granulation / process of polymerizing, in this invention in an ingredient which contains a monomer and colorant at least as the manufacturing process.

[0128] A thing of a state with the smooth surface is obtained as that shape, the electrifying characteristic of particle toner manufactured with this manufacturing method of a toner improves more, and a higher effect is acquired about a technical problem of this invention.

[0129] This manufacturing method is explained in detail below.

[0130] As a polymerization initiator, for example 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), 2,2'-azobisisobutyronitrile, 1,1'-azobis (cyclohexane-1-carbonitrile), 2,2'-azobis 4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile, Azo or diazo series polymerization initiators, such as azobisisobutyronitrile; Benzoyl peroxide, Peroxide system polymerization initiators, such as methyl-ethyl-ketoneperoxide, diisopropylperoxy carbonate, cumene hydroperoxide, 2,4-dichlorobenzoyl peroxide, and lauroyl peroxide, are used.

[0131] Generally 0.5-20 mass % addition is carried out to a monomer, and an addition of this polymerization initiator is used, although it changes with target degrees of polymerization.

[0132] although a kind of polymerization initiator changes a little with polymerization methods, it is independent to reference in 10 hour half life period temperature -- or it is mixed and used.

[0133] Since a degree of polymerization is controlled, it is also possible to add further and to use a publicly known cross linking agent, a chain transfer agent, polymerization inhibitor, etc.

[0134] A compound which mainly has a double bond which can polymerize two or more pieces as a cross linking agent, For example, aromatic divinyl compounds, such as divinylbenzene and divinyl naphthalene; Ethylene glycol diacrylate, Carboxylate which has two double bonds, such as ethylene glycol dimethacrylate and 1,3-butanediol dimethacrylate; Divinylaniline, Divinyl compounds, such as divinyl ether, a divinyl sulfide, and a divinyl sulfone, and a compound which has three or more vinyl groups can be independent, or can use it as mixtures.

[0135] As a dispersing agent, as an inorganic compound, Tricalcium phosphate, magnesium phosphate, aluminium phosphate, zinc phosphate, calcium carbonate, magnesium carbonate, calcium hydroxide, magnesium hydroxide, aluminium hydroxide, metasilicic acid calcium, calcium sulfate, barium sulfate, bentonite, silica, Alumina, a magnetic body, a ferrite, etc. are mentioned. As an organic compound, sodium salt of polyvinyl alcohol, gelatin, methyl cellulose, methyl hydroxypropylcellulose, ethyl cellulose, and carboxymethyl cellulose, polyacrylic acid and its salt, starch, etc. can be used, distributing aqueous phase.

[0136] As for these dispersing agents, it is preferred to use 0.2 to 20 mass part to polymerization nature monomer 100 mass part.

[0137] In order to obtain a particulate material which has a fine uniform particle size, they can also make this inorganic compound generate under high speed stirring in carrier fluid, although a commercial thing may be used for these dispersing agents as it is. For example, in the case of tricalcium phosphate, a desirable dispersing agent can be obtained to a suspension polymerization method by mixing sodium phosphate solution and a calcium chloride aqueous solution under high-speed churning.

[0138] A surface-active agent of 0.001 to 0.1 mass part may be used for detailed distribution of these dispersing agents. This is a thing for promoting an expected operation of the above-mentioned dispersing agent, and specifically Commercial Nonion, Can use a surface-active agent of an anion and a cation form, and for example, Dodecylbenzene sodium sulfate, sodium tetradecyl sulfate, pentadecylsodium sulfate, octylsodium sulfate, sodium oleate, lauryl acid sodium, potassium stearate, oleic acid calcium, etc. are mentioned.

[0139] In this invention, it is possible to manufacture a toner concretely with a manufacturing method like the following.

[0140] Namely, a release agent, colorant and a charge controlling agent which consist of low softening point material, a polymerization initiator, and other additive agents are added into a polymerization nature monomer. The usual agitator or a homomixer, a homogenizer, etc. are made to distribute a monomer system made to dissolve or distribute uniformly with a homogenizer, an ultrasonic dispersion machine, etc. in aqueous phase containing dispersion stabilizer. An agitating speed and time are adjusted and corned so that a monomer drop may have the size of desired particle toner preferably. What is necessary is just to perform after that churning which is a grade by which a particle state is maintained and sedimentation of particles is prevented by operation of dispersion stabilizer. Polymerization temperature is good for not less than 40 ** to polymerize by setting it as temperature of 50-90 ** generally. Temperature up may be carried out in the second half of a polymerization reaction, the second half of a reaction may be distilled off in order to remove an unreacted polymerization nature monomer, a by-product, etc. which become a stinking cause of a thing at the time of toner fixing, etc. further,

and a drainage system medium may be distilled off in part after ending reaction. In a suspension polymerization method, it is preferred to usually use 300 to water 3000 mass part as carrier fluid to monomer system 100 mass part.

[0141]In this invention, resin ("polar resin" is called hereafter) which has polarity like polyester resin with above-mentioned binding resin can be used together.

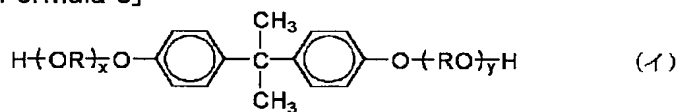
[0142]An addition of the above-mentioned polar resin is two to 15 mass part preferably [carrying out 1-25 mass-part use to binding resin 100 mass part], and more preferably. Since a thin layer of polar resin formed in a toner particle surface will become thick if an existence state of polar resin in inside of particle toner becomes uneven and exceeds 25 mass parts conversely in less than one mass part, also when it is any, it becomes difficult to obtain a uniform electrifying characteristic.

[0143]The presentation of typical polyester resin used as polar resin to apply is as follows.

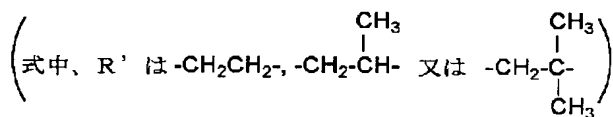
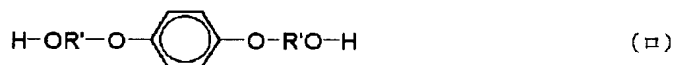
[0144]As an alcohol component monomer of polyester system resin, Ethylene glycol, propylene glycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 2,3-butanediol, a diethylene glycol, Triethylene glycol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, The diol shown by a bisphenol derivative and the following (**) type which are expressed with neopentyl glycol, 2-ethyl 1,3-hexandiol, hydrogenation bisphenol A, and the following (b) type is mentioned.

[0145]

[Formula 3]



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基であり、x, yはそれぞれ 1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)



[0146]The polar resin like the above is not necessarily limited to one kind of polymer, respectively, For example, polyester resin, an epoxy resin, polycarbonate resin, polyolefine, Polyvinyl acetate, polyvinyl chloride, poly alkyl vinyl ether, poly alkyl vinyl ketone, Various polymers, such as polystyrene, poly (meta) acrylic ester, melamine formaldehyde resin, polyethylene terephthalate, nylon, and polyurethane, can be added to binding resin if needed.

[0147]In this invention, the method of stirring and mixing particle toner and the inorganic particles 1 can be mentioned, using devices, such as a Henschel mixer and high BURITAIZA, as the method of the process A of carrying out mixture dispersion of particle toner and the inorganic particles 1, and obtaining a toner precursor.

[0148]In this invention, the same method as the above can be mentioned as the method of the process B of carrying out mixture dispersion of the inorganic particles 2 and the silica particle to a toner precursor.

[0149]A measuring method of a molecular weight of resin is described.

[0150]A molecular weight of resin is measured by GPC (gel permeation chromatography).

[0151]After a toluene solvent performs extraction for a toner beforehand for 20 hours, using Soxhlet extractor as a measuring method of concrete GPC, An organic solvent which cannot dissolve resin although toluene is made to distill off by a rotating evaporator and low softening point material, such as a release agent, dissolves further, For example, after chloroform etc. perform washing or extraction enough, the Waters make 150C is used for a sample which filtered a solution which carried out soluble to THF (tetrahydrofuran) with a solvent resistance membrane filter whose diameter of pore is 0.3 micrometer, Column composition connects the Showa Denko make A-801, and 802, 803, 804, 805, 806 and 807, and measures a molecular weight using an analytical curve of standard polystyrene resin.

[0152]Acid value is called for as follows. Basic operation applies to JIS-K0070.

[0153](1) A reagent (a) solvent; By ethyl ether ethyl alcohol mixture (1+1 or 2+1) or benzene-ethyl alcohol mixture (1+1 or 2+1). N / 10 potassium-hydrate ethyl alcohol solution neutralizes these solutions by using phenolphthalein as an indicator just before use.

(b) Phenolphthalein solution; 1 g of phenolphthalein is melted in 100 ml of ethyl alcohol (95 v/v%).

(c) N / 10 potassium-hydrate ethyl alcohol solution; The potassium hydrate 7.0g is melted as much as possible in a small amount of water, ethyl alcohol (95 v/v%) is added to make 1 l., and a neglect back fault will be carried out for two to three days. Standardization is performed according to JIS-K8006 (survival skill concerning titration under a content examination of a reagent).

[0154](2) Measure the operation samples 1-20g correctly, add several drops of phenolphthalein solutions to this as 100 ml of solvents, and an indicator, and fully shake until a sample melts thoroughly. In the case of a solid sample, it warms and melts on a water bath. This is titrated with N / 10 potassium-hydrate ethyl alcohol solution after cooling, and a time of fine red of an indicator continuing for 30 seconds is made into a terminal point of neutralization.

[0155](3) Compute acid value with a formula following formula.

[0156]

[Equation 1]

$$A = \frac{B \times f \times 5.611}{S}$$

A: Acid value (mgKOH/g)

B: The amount of N / 10 potassium-hydrate ethyl alcohol solution used (ml)

f: The factor S of N / 10 potassium-hydrate ethyl alcohol solution : sample (g)

[0157]A measuring method of particle size distribution is described.

[0158]Although it is measurable with various methods, such as a Coulter counter TA-II type or a coal tar multi-sizer (made by a coal tar company), a weight average particle size and particle size distribution of a toner, In this invention, a coal tar multi-sizer (made by a coal tar company) and PC9801 personal computer (made by NEC) were connected, and a particle size region was made to output as data divided into 16.

[0159]An electrolysis solution prepares a NaCl aqueous solution 1% using the 1st class sodium chloride. For example, ISOTON-II (made in coal tar scientific Japan) can be used. as a measuring method -- the inside of said 100-150 ml of electrolytic water solutions -- as a dispersing agent -- a surface-active agent -- 0.1-5 ml of alkylbenzene sulfonate is added preferably, and also 2-20 mg of test portions are added. It computed volume distribution and number distribution by an electrolysis solution suspended in a sample having performed distributed processing for about 1 to 3 minutes with an ultrasonic dispersion machine, and having measured a toner volume of not less than 2 micrometers, and the number with said measuring device, using a 100-micrometer aperture as an aperture. And it asked for the weight average particle size D4 (let the median of each channel be a central value for every channel) of a weight reference searched for from volume distribution concerning this invention.

[0160]A measuring method of electrification quantity of particles is described.

[0161]As a measuring method of electrification quantity of particles of this invention, using EFV200 / 300 (made by a powder deck company) as a career, under environment of temperature:23 ** and humidity:60% **, the career 10.0g and the particles 0.2g are put into a container made from polyethylene whose capacity is 50 ml, and are shaken 90 times by hand.

[0162]Subsequently, about 1 g is put into the metal measuring vessels 2 which have the screen 3 of 500 meshes in a bottom as shown in drawing 3 for said mixture, and it covers with the metal lids 4. Mass of the measuring vessel 2 whole at this time is measured, and it is referred to as W1 (g). Next, it puts on a suction machine (a portion which touches the measuring vessel 2 is an insulator), and draws in by a pressure of 2450 Pa (250mmAq) from the suction opening 7, suction is performed for 2 minutes in this state, and suction removal of the particles is carried out. Potential of the electrometer 9 at this time is set to V (volt). Here, 8 is a capacitor and sets capacity to C (mF). Mass of the measuring vessel 2 whole after suction is measured, and it is set to W2 (g). The electrification quantity T of particles (mC/kg) is calculated from the following formula.

[0163]

Electrification quantity T(mC/kg) = CxV/(W1-W2)

[0164]As a measuring method of electrification quantity of a toner of this invention, it carries out by same method as the above except quantity of a toner being 0.5 g.

[0165]A measuring method of SF-1 which shows a profile coefficient, and SF-2 is described.

[0166]With SF-1 and SF-2 which show a profile coefficient, in this invention, Sample at random 100 not less than 2-micrometer toner images expanded by 1000 times using Hitachi FE-SEM (S-800), and the picture information for example, via an interface, For example, it analyzes by introducing into an image analyzing device (LuzexIII) by Nireco Corp., and a value which might be computed from a lower type is defined as profile coefficient SF-1 and SF-2.

[0167]

[Equation 2]

$$\text{形状係数 (SF-1)} = \frac{(\text{MXLNG})^2}{\text{AREA}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$\text{形状係数 (SF-2)} = \frac{(\text{PERI})^2}{\text{AREA}} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

(MXLNG shows the absolute maximum length of particles among a formula, PERIME shows the boundary length

of particles, and AREA shows the project area of particles.)

[0168]Profile coefficient SF-1 shows the degree of the roundness of particles, and profile coefficient SF-2 shows the degree of unevenness of particles.

[0169]A measuring method of an endothermic peak in differential thermal analysis is described.

[0170]An endothermic peak in differential thermal analysis concerning this invention is measured with an inner heat type input compensation type differential scanning calorimeter of high degree of accuracy.

[0171]For example, DSC-7 by PerkinElmer, Inc. can be used. A measuring method is performed according to ASTM D3418-82.

[0172]After it carries out temperature up of the DSC curve used for this invention once and it takes a last history, a temperature fall and a DSC curve measured when carrying out temperature up are used for it in 10 ** in temperature speed / min, and the range with a temperature of 0-200 **.

[0173]In a DSC curve, endothermic peak temperature is the peak temperature of the direction of plus, namely, means a point set to 0 at the time of a differential value of a peak curve changing from positive [to negative].

[0174]A measuring method of the first [an average of] particle diameter of the inorganic particles 1 and 2 and a silica particle is described.

[0175]Measurement of the first [an average of] particle diameter of the inorganic particles 1 and 2 concerning this invention, and a silica particle, A photograph expanded by 100,000 times by scanning electron microscope FE-SEM (Hitachi S-4700) is taken, and the particle diameter is measured [particles / 500 or more] using ruler, slide calipers, etc. about each particle. It measures by expanding the photograph further if needed.

[0176]A number average of each measured particle is calculated and it asks for the first [an average of] particle diameter of this invention.

[0177]When the inorganic particles 1 and 2 are the things of the same presentation, a graph of number distribution over primary particle diameter is made, it is the particle diameter of the minimum portion of number frequency between each peak of the inorganic particles 1 and 2, distinction of the inorganic particles 1 and the inorganic particles 2 is carried out, and a number average in each particle diameter field is calculated.

[0178]Distinction of a presentation of particles is performed by detecting only a specific element specified by an X-ray microanalyser of the above-mentioned device.

[0179]A measuring method of molecular weight distribution of a wax is described.

[0180]Molecular weight distribution of a wax concerning this invention is a measuring device:gel permeation chromatography (GPC).

: GPC-150C (Waters)

Column 2 ream (made by TOSOH CORP.) :GMH-HT30cm

Temperature :135 ** solvent : o-dichlorobenzene (0.1% ionol addition)

The rate of flow :1.0 ml/min sample : 0.15% of sample is measured on condition of beyond 0.4-ml pouring, and a molecular weight calibration curve created by a monodisperse polystyrene standard sample is used in molecular weight calculation of a sample. It is computed by carrying out polyethylene conversion by a conversion formula drawn from a Mark-Houwink viscosity formula.

[0181]Next, it explains below, referring to drawing 4 thru/or drawing 7 for an image formation method of this invention.

[0182]Drawing 4 is an example of a process schematic diagram of an image formation method suitably used in this invention. Drawing 5 is an example of a schematic diagram of a developing means suitably used in this invention.

[0183]102 is a charged roller which is the electrifying means contacted to the latent image support 101 with specified pressure, forms the conductive rubber layer 102b in the metal core gold 102a, and has formed further the surface layer 102c which is a mold-release characteristic tunic in the peripheral surface. As for a conductive rubber layer, it is preferred to have a thickness of 0.5-10 mm (preferably 1-5 mm). This surface layer 102c is a mold-release characteristic tunic. A mold-release characteristic tunic is provided in order to keep a softener from the conductive rubber layer 102b from oozing out to a portion in contact with the latent image support 101 which is a charge body. Therefore, a fall of electrifying capability by filming to a photo conductor of image flowing by low-resistance-izing of a photo conductor at the time of adhering to a photo conductor of a softener and residual toner can be prevented, and decline in electrifying efficiency is suppressed.

[0184]By using a conductive rubber layer for a charged roller, sufficient contact with a charged roller and a photo conductor can be maintained, and poor electrification is not caused.

[0185]As for thickness of a mold-release characteristic tunic, less than (preferably 10-30 micrometers) 30 micrometers is preferred. A minimum of thickness of a mold-release characteristic tunic is considered to be about 5 micrometers that there should just be no separation MEKURE of a tunic.

[0186]The nylon system resin PVDF (polyvinylidene fluoride) and PVDC (polyvinylidene chloride) can be used for a mold-release characteristic tunic. As a photosensitive layer of the latent image support 101, it is usable in OPC, an amorphous silicon, selenium, or ZnO. Especially an effect by having carried out insulating coating of it to

the outside of a conductive rubber layer, since image flowing became severe when an amorphous silicon was used for a photo conductor and a softener of the conductive rubber layer 102b adhered to a photosensitive layer of the latent image support 101 compared with a case where other things are used becomes large.

[0187]It is also one of the desirable gestalten to form a high resistance layer, for example, a small hydrid rubber layer of an environmental variation, between a conductive rubber layer and a mold-release characteristic tunic surface for prevention from leak to a photo conductor. 115 is a power supply section for impressing voltage to this charged roller 102, and supplies predetermined voltage to the rodding 102a of the charged roller 102.

[0188]103 is an electrifying device for transfer as a transfer means. Predetermined bias is impressed to an electrifying device for transfer from the constant voltage power supply 114. A current value is 0.1–50microA and, as for bias conditions, it is preferred that pressure values (absolute value) are 500–4000V.

[0189]With the charged roller 102 as an electrifying means which has the voltage applying means 115, the OPC photo conductor surface of the latent image support 101 is charged in negative polarity, it exposes by optical image exposure as the latent image formation means 105, and an electrostatic charge latent image is formed. A developing means for developing an electrostatic charge latent image has the following composition.

[0190]104 is toner support and comprises aluminum or a stainless nonmagnetic sleeve. Although toner support may use aluminum and a stainless rough pipe as it is, what sprayed a glass bead etc. and carried out rough [of the surface] uniformly preferably, a thing which carried out mirror plane processing, or a thing which carried out a coat by resin is good.

[0191]The toner 110 is stored in the hopper 109 and supplied to up to the toner support 104 by the toner feed roller 113. the feed-roller 113 consisting of foam, such as polyurethane foam, contacting the toner support 104, and rotating with relative velocity which does not come out to order or an opposite direction zero — toner supply — a toner (toner undeveloped negatives) after development on the toner support 104 — also stripping off — it is carrying out. A toner supplied on the toner support 104 is applied to homogeneity and a thin layer with the toner spreading braid 111, and frictional electrification is carried out, and electrification is given. 112 is bias power supply. Subsequently, this toner 110 is made to approach the latent image support 101 extremely (50–500 micrometers), and a latent image picture formed on the latent image support 101 is developed.

[0192]Fixed holding of the base which is a toner spreading braid 111 upper-edge-part side is carried out to a toner bottle, and it resists the elasticity of the toner spreading braid 111, bends the lower edge part side to an opposite direction to a hand of cut of the toner support 104, changes it into a state, and makes the braid outside surface side contact with moderate elastic press.

[0193]As for the toner spreading braid 111, it is preferred to use a thing of construction material of a frictional electrification series suitable for a toner being charged in desired polarity.

[0194]When a toner is negative triboelectric charging, urethane rubber, urethane resin, polyamide, nylon, and a thing easily charged in straight polarity are preferred. When a toner is positive triboelectric charging, urethane rubber, urethane resin, silicone rubber, silicone resin, polyester resin, a fluoro-resin (for example, Teflon resin), polyimide resin, and a thing easily charged in negative polarity are preferred. Conductive rubber, conductive resin, etc. may be used. In order that a portion which contacts the toner support 104 may adjust the electrostatic property of a toner in the case of molding bodies, such as resin and rubber, in it, It is preferred to also make metallic oxides, such as silica, alumina, a titania, tin oxide, zirconia, and a zinc oxide, carbon black, a charge controlling agent generally used for a toner, etc. contain.

[0195]When endurance is required of a braid, what pastes resin and rubber together to metal elastic bodies so that it may hit into a portion which contacts the toner support 104 is preferred.

[0196]In a developing section which develops an electrostatic charge latent image on the latent image support 101 using the above-mentioned developing means, AC bias or pulse bias may be impressed from the bias power supply 112 as a bias means between the surfaces of the toner support 104 and the latent image support 101. It is preferred that it is $V_{pp}=1000$ thru/or 3000V, and $f=1000-4500$ (Hz) as AC bias, and is $|DC|=200-500V$ as DC bias as bias conditions. Transition of the toner 110 in a developing section formed [the maximum proximity part and near the toner support 104 and the latent image support 101] is faced, The toner 110 is transferred to the latent image support 101 side, moving reciprocately between the toner support 104 and the latent image support 101 by operation of electrostatic power which an electrostatic charge image support side of the latent image support 101 has and AC bias, or pulse bias.

[0197]The transfer paper P is conveyed, and if it comes to a transfer section, electrostatic image transfer of the developed image (toner image) on the surface of the latent image support 101 will be carried out by the voltage applying means 114 on the transfer paper P by being charged by the electrifying device 103 for transfer from the back (the latent image support side and an opposite side) of the transfer paper P. Since a toner image on the transfer paper P is established by the heat pressing roller fixing assembly 107 as a fixing means, fixing treatment of the transfer paper P separated from the latent image support 101 is carried out.

[0198]The toner 110 which remains to the latent image support 101 after a transfer process is removed by the cleaning machine 108 which has a cleaning blade. The latent image support 101 after a cleaning process is

discharged by the IRESU exposure 106, and a process of beginning from an electrifying process by the electrifying device 102 is repeated again.

[0199]According to a developing condition, selection use of the photoconductive drum which replaces with an OPC photoconductive drum and has an insulating drum for electrostatic recording, α -Se, CdS, ZnO_2 , and a photoconduction insulating material layer like α -Si as a photosensitive layer of the latent image support 101 can be carried out suitably.

[0200]Drawing 6 and drawing 7 are examples of a process schematic diagram at the time of applying this invention to a full color image formation method.

[0201]Surface potential is given on the latent image support 101 with the charged roller 102 which counters and carries out contact rotation to the latent image support 101, and an electrostatic latent image is formed by the exposure means 105. An electrostatic latent image is developed by 44, 45, 46, and 47, and a toner image is formed. Multiple transfer of this toner image is carried out on the intermediate transfer body 11 for every 11th, and a multi toner image is formed. Transfer current is acquired because transfer to the intermediate transfer body 50 from the latent image support 101 gives bias on rodding of the intermediate transfer body 50 from the power supply 49, and transfer of a toner image is performed. Corona discharge from an attachment component and the back of a belt and roller electrification may be used. Package transfer of the multi toner image on the intermediate transfer body 50 is carried out on the transfer material P by the charge members 51 for transfer in which bias application was carried out by the transfer bias applying power 52. A contact electrostatic image transfer means by which charge members for transfer used a corona-electrical-charging machine, and a transfer roller (drawing 6) or a transfer belt (drawing 7) is used.

[0202]

[Example]Although an example explains this invention concretely below, this does not limit this invention at all.

[0203](Example 1 of manufacture of particle toner) To ion-exchange-water 700 mass part in the 4 mouth flask for 2 l. After supplying 0.1 M- Na_3PO_4 solution 450 mass part and warming at 50 **, it agitated at 10000 rpm using the high-speed agitating device TK type homomixer (product made from special opportunity-ized industry). 1.0 M- CaCl_2 solution 75 mass part was gradually added to this, and the drainage system carrier fluid object containing minute difficulty water solubility dispersion stabilizer was acquired.

[0204]On the other hand, As a dispersoid. (Monomer) styrene 170 mass parts n-butyl acrylate 30 mass-part (colorant) C.I. pigment blue 15:3 Aluminum compound of 14 mass-part (charge controlling agent) salicylic acid 2 mass-part (release agent) behenyl behenate (melting point; 73 **) (wax A). 30 mass-part (polar resin) saturated polyester resin 20 mass parts (acid value; 10 mgKOH/g and peak molecular weight;15,000)

(Cross linking agent) Divinylbenzene 0.5 mass part was prepared, the above-mentioned formula was warmed at 50 **, and it dissolved and distributed uniformly at 9000 rpm using TK type homomixer (product made from special opportunity-ized industry). The polymerization initiator 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 5 mass part were added to this, it dissolved in it, and the polymerization nature monomer composition was prepared.

[0205]The above-mentioned monomer composition was thrown into the drainage system carrier fluid object prepared in 2 liter flasks of said homomixer. At 60 **, using TK homomixer made into a nitrogen atmosphere, it agitated at 8000 rpm and the monomer composition was corned. Then, agitating by a paddle impeller, temperature up was carried out to 70 ** by the heating rate of 40 ** / hr 1 hour afterward, temperature up was carried out to 80 ** by the heating rate of 40 ** / hr 4 more hours afterward, and it was made to polymerize at 80 ** after that for 5 hours.

[0206]The cyanogen particle toner 1 was obtained by distilling off a residual monomer under decompression after the end of a polymerization reaction, cooling a resultant, adding chloride, filtering and rinsing it, drying it, and dissolving and classifying a calcium phosphate salt.

[0207]As opposed to 1; <example 1 of manufacture of toner> cyanogen particle toner 100 mass part, the first [an average of] particle diameter — rutile type titanium dioxide 200 nm (electrification quantity; -2.1 mC/kg) particle (inorganic particles 1A);, after carrying out mixture dispersion of the 0.5 mass part for 3 minutes at 4000 rpm with Henschel mixer 10B (Mitsui 3 Pond Chemical engineering machine) and obtaining a toner precursor, Silica particle (silica A);1 mass part by which the surface treatment was carried out to the Henschel mixer by the hexamethyldisilazane whose first [an average of] particle diameter is 8 nm, And titanium oxide particle (inorganic particles 2A);0.15 mass part by which the surface treatment was carried out by the isobutylsilane whose first [an average of] particle diameter is 45 nm was added, mixture dispersion was carried out for 5 minutes at 3000 rpm, and the toner 1 was obtained.

[0208]The particle (7.0 micrometers and 4 micrometers or less) of the weight average particle size of the toner 1 was several 8.3 percent. The endothermic peak in the differential thermal analysis of the toner 1 was in 73 **, and the half breadth of the endothermic peak was 3.2 **. The peak molecular weight in GPC measurement of the toner 1 was 21000. The acid value of the toner 1 was 4.2 mgKOH/g. The electrification quantity of the toner 1 was -58 mC/kg. 109 and SF-2 were 104 profile coefficient SF-1 of the toner 1.

[0209]The toners 2-11 were obtained like the example 1 of manufacture of a toner except using the inorganic

particles shown in Table 1 instead of the inorganic particles 1A used in the example 1 of manufacture of the <examples 2-11 of manufacture of toner> toner.

[0210]The toner 12 was obtained like the example 1 of manufacture of a toner except not using the inorganic particles 1A used in the example 1 of manufacture of the <example 12 of manufacture of toner> toner.

[0211]The toner 13 was obtained like the example 1 of manufacture of a toner except not using the inorganic particles 2A used in the example 1 of manufacture of the <example 13 of manufacture of toner> toner.

[0212]The toner 14 was obtained like the example 1 of manufacture of a toner except making into 1.0 mass parts the addition of not using the silica A used in the example 1 of manufacture of the <example 14 of manufacture of toner> toner, and the inorganic particles 2A.

[0213]The toners 15-22 were obtained like the example 1 of manufacture of a toner except using the inorganic particles shown in Table 2 instead of the inorganic particles 2A used in the example 1 of manufacture of the <examples 15-22 of manufacture of toner> toner.

[0214]The toners 23-25 were obtained like the example 1 of manufacture of a toner except using the silica particle shown in Table 3 instead of silica particle A used in the example 1 of manufacture of the <examples 23-25 of manufacture of toner> toner.

[0215](Examples 2-5 of manufacture of particle toner) In the example 1 of manufacture of particle toner, the particle toner 2-5 which shows the classification conditions of the classification process of toner production in Table 4 like the example 1 of manufacture of particle toner except a frog was obtained.

[0216]The toners 26-29 were obtained like the example 1 of manufacture of a toner except changing to the particle toner 1 used in the example 1 of manufacture of the <examples 26-29 of manufacture of toner> toner, and using the particle toner 2-5.

[0217](Examples 6-9 of manufacture of particle toner) The particle toner 6-9 shown in Table 4 was obtained like the example 1 of manufacture of particle toner except using wax B-E which was changed to the wax A used in the example 1 of manufacture of particle toner, and was shown in Table 5.

[0218]The toners 30-33 were obtained like the example 1 of manufacture of a toner except changing to the particle toner 1 used in the example 1 of manufacture of the <examples 30-33 of manufacture of toner> toner, and using the particle toner 6-9.

[0219](Examples 10-13 of manufacture of particle toner) In the example 1 of manufacture of particle toner, the particle toner 10-13 shown in Table 4 was obtained like the example 1 of manufacture of particle toner by adjusting a polymerization initiator and reaction temperature except having adjusted the peak molecular weight in GPC measurement.

[0220]The toners 34-37 were obtained like the example 1 of manufacture of a toner except changing to the particle toner 1 used in the example 1 of manufacture of the <examples 34-37 of manufacture of toner> toner, and using the particle toner 10-13.

[0221](Examples 14-16 of manufacture of particle toner) In the example 1 of manufacture of particle toner, it changed to n-butyl acrylate and the particle toner 14-16 shown in Table 4 was obtained like the example 1 of manufacture of particle toner except using together n-butyl acrylate and maleic acid butylester.

[0222]The toners 38-40 were obtained like the example 1 of manufacture of a toner except changing to the particle toner 1 used in the example 1 of manufacture of the <examples 38-40 of manufacture of toner> toner, and using the particle toner 14-16.

[0223]

(Examples 17-19 of manufacture of particle toner)

(Binding resin) Styrene butyl acrylate copolymer 100 mass-part (colorant) C.I. pigment blue 15:3 7 mass-part (release agent) behenyl behenate (melting point; 73 **) (wax A) Aluminum compound of 10 mass-part (charge controlling agent) salicylic acid The 2 mass-part above-mentioned material. After carrying out preliminary mixing, after cooling the kneaded material which performed melt kneading with the 2 axis kneading extrusion machine set as 130 **, coarse grinding was carried out, and with the grinder using a jet stream, pulverizing was carried out and it classified using the pneumatic elutriation machine further. The particle toner 17-19 which carried out the surface treatment with mechanical shock power, and adjusted the surface type-like coefficient and which is shown in Table 4 was obtained using the high BURITAIZESHON system 1 type (made in the Nara machinery factory).

[0224]The toners 41-43 were obtained like the example 1 of manufacture of a toner except changing to the particle toner 1 used in the example 1 of manufacture of the <examples 41-43 of manufacture of toner> toner, and using the particle toner 17-19.

[0225](Example 20 of manufacture of particle toner) In the example 17 of manufacture of particle toner, as binding resin, instead of styrene butyl acrylate, The particle toner 20 shown in Table 4 was obtained like the example 17 of manufacture of particle toner except using polyester resin (polycondensation polymer of a propoxy-ized bisphenol and fumaric acid).

[0226]The toner 44 was obtained like the example 1 of manufacture of a toner except changing to the particle

toner 1 used in the example 1 of manufacture of the <example 44 of manufacture of toner> toner, and using the particle toner 20.

[0227]In the example 1 of manufacture of the <example 45 of manufacture of toner> toner, the toner 45 was obtained like the example 1 of manufacture of a toner instead of A; inorganic particle 1 0.5 mass part except using together A; inorganic particle 1 0.3 mass part and C; inorganic particle 1 0.3 mass part.

[0228]In the example 1 of manufacture of the <example 46 of manufacture of toner> toner, the toner 46 was obtained like the example 1 of manufacture of a toner instead of A; inorganic particle 2 0.15 mass part except using together A; inorganic particle 2 0.1 mass part and C; inorganic particle 2 0.1 mass part.

[0229]In the example 1 of manufacture of the <example 47 of manufacture of toner> toner, the toner 47 was obtained like the example 1 of manufacture of a toner except carrying out mixture dispersion of the inorganic particles 1 and 2 and the silica particle A to particle toner for 5 minutes at 3000 rpm simultaneously.

[0230]In the example 1 of manufacture of the <example 48 of manufacture of toner> toner, the toner 48 was obtained like the example 1 of manufacture of a toner except carrying out mixture dispersion of the aluminum complex compound;0.25 mass part of dialkyl salicylic acid of amorphism nature simultaneously with the inorganic particles 1. In X diffraction measurement, as for the aluminum complex compound of dialkyl salicylic acid of this amorphism nature, it checked that the measurement angle 2 theta did not have a peak whose measured intensity is not less than 10000 cps and whose half width at half maximum is 0.3 or less degree in the range of 6 thru/or 40degree.

[0231]In the example 48 of manufacture of the <example 49 of manufacture of toner> toner, it changed to aluminum complex compound;0.25 mass part of dialkyl salicylic acid of amorphism nature, and the toners 49-56 were obtained like the example 48 of manufacture of a toner except having considered it as the aromatic compounds and the addition which were shown in Table 6. In X diffraction measurement here "the zirconium complex compound 4B of amorphous dialkyl salicylic acid", the "chromium complex compound 4C of amorphous dialkyl salicylic acid", and the "amorphous monoazo Fe complex compound 4D", It checked that the measurement angle 2 theta did not have a peak whose measured intensity is not less than 10000 cps and whose half width at half maximum is 0.3 or less degree in the range of 6 thru/or 40degree. In X diffraction measurement, as a peak of the maximum [measured intensity], measured intensity is 15000 cps, and "the crystalline azo Fe complex compound 4E" has a peak of half-width-at-half-maximum =0.13 in 2theta=13.6degree, and checked that it was a crystalline substance.

[0232]

[Table 1]

無機微粒子1	組成	平均1次粒径[nm]	帯電量[mC/kg]
1 A	ルチル型酸化チタン	200	-2.1
1 B	アナターゼ型酸化チタン	130	-2.6
1 C	酸化アルミニウム	280	+3.6
1 D	酸化亜鉛	350	+2.2
1 E	酸化ジルコニウム	320	-3.2
1 F	表面にアルミニウム酸化物を付着させた酸化チタン	250	+4.1
1 G	酸化アルミニウム	1200	-3.5
1 H	酸化マグネシウム	200	+20
1 I	α -酸化鉄	250	-5.3
1 J	アナターゼ型酸化チタン	75	-8.2
1 K	チタン酸ストロンチウム	700	-4.7

[0233]

[Table 2]

無機微粒子2	組成	平均1次粒径[nm]
2 A	イソブチルシランで表面処理した酸化チタン	45
2 B	ジメチルシリコーンオイルで表面処理した酸化チタン	50
2 C	酸化アルミニウム	25
2 D	イソブチルシランで表面処理した酸化アルミニウム	55
2 E	アナターゼ型酸化チタン	75
2 F	イソブチルシランで表面処理した酸化チタン	30
2 G	酸化マグネシウム	60
2 H	ヘキサメチルジシラザンで表面処理したシリカ	40
2 I	アナターゼ型酸化チタン	90

[0234]

[Table 3]

シリカ微粒子	組成	平均1次粒径[nm]
A	ヘキサメチルジシラザンで表面処理したシリカ	8
B	T	12
C	ジメチルシリコーンオイルとヘキサメチルジシラザンで表面処理したシリカ	16
D	ヘキサメチルジシラザンで表面処理したシリカ	40

[0235]

[Table 4]

トナー 粒子 番号	粒度		示差熱分析吸熱ピーク		ピーク 分子量	酸価 (mgKOH/g)	帯電量 (mC/kg)	形状係数	
	重量平均粒径	4μm以下	ピーク温度	半値幅				SF-1	SF-2
1	70(μm)	83(個数%)	73(°C)	3.2(°C)	21000	4.2	-58	109	104
2	76	31	73	3.2	22000	4	-59	110	104
3	83	28	73	3.2	23000	4.2	-56	112	105
4	39	67.0	73	3.2	22000	4.3	-78	108	105
5	66	22.0	73	3.2	21000	4.1	-77	110	105
6	71	82	65	2.8	21000	4.3	-54	110	104
7	72	81	87	4.0	23000	4.4	-59	109	103
8	72	82	95	4.7	20000	4.3	-51	113	106
9	72	82	75	14	22000	4.2	-51	110	106
10	73	74	73	3.2	12000	4.2	-53	111	106
11	70	87	73	3.2	17000	4.1	-53	110	104
12	74	80	73	3.2	27000	4.1	-50	112	105
13	73	82	73	3.2	32000	4.2	-60	111	105
14	73	75	73	3.2	21000	8.3	-56	110	104
15	73	72	73	3.2	23000	11.5	-57	109	103
16	72	73	73	3.2	23000	18	-52	111	106
17	72	8	73	3.2	21000	1.5	-59	119	115
18	71	82	73	3.2	23000	1.7	-61	162	138
19	7	8	73	3.2	22000	1.6	-69	171	146
20	71	84	73	3.2	22000	14	-62	119	112

[0236]

[Table 5]

ワックス	組成	融点(°C)	半値幅(°C)
A	ベヘニルベヘネート	73	3.2
B	パラフィンワックス	65	2.8
C	パラフィンワックス	87	4.0
D	ポリエチレンワックス	95	4.7
E	ポリエチレンワックス	76	14.2

[0237]

[Table 6]

芳香族化合物 種類	組成
4 A	非晶性ジアルキルサリチル酸の アルミニウム錯化合物
4 B	非晶性ジアルキルサリチル酸の ジルコニウム錯化合物
4 C	非晶性ジアルキルサリチル酸の クロム錯化合物
4 D	非晶性モノアゾ系Fe錯化合物
4 E	結晶性アゾ系Fe錯化合物

[0238][Examples 1-44 and comparative examples 1-12] full color printer LBP-2160 (made by Canon) of marketing. It converted so that the rotary peripheral speed of toner support might serve as an elastic blade which has a polyamide content rubber layer of 50 Shore D hardness in 400 mm/[sec and] and a toner spreading braid, and it evaluated by applying the toners 1-56.

[0239]In the low-humidity/temperature environment of 15 **/10%RH, the toner fusion to the latent-image-keeping object by which it is generated under low humidity environment was evaluated, after carrying out the continuous print (5000 sheets) of the solid picture of a print rate 25%.

[0240]The number of the white omission defects on the dot accompanying the toner fusion which appeared on the solid picture estimated the toner fusion to *****.

[0241]The number of the white omission defects on the dot accompanying toner fusion of 0-2 pieces is a level with which fitness, problem nothing with 3-6 practical pieces, and smallness and ten problems or more that 7-9 pieces are practical pose a problem practically.

[0242]On the other hand, about the fogging phenomenon generated under low humidity environment, it was the environment of 23 **/5%RH, and after carrying out the continuous print (5000 sheets) of the line image of a print rate 1%, fogging on a latent-image-keeping object was measured.

[0243>About fogging, fogging on a latent-image-keeping object was made to transfer on a tape, the tape was stuck on the blank paper, and the difference with the reflectance of a reference tape was measured in RIFUREKUTO meter (made by Tokyo Denshoku Co., Ltd.).

[0244]Fogging on a latent-image-keeping object of less than 10% is a level with which fitness, and not less than 10% the problem that less than 18% is practical pose a problem practically smallness and not less than 18%.

[0245]An evaluation result is shown in Tables 7-11.

[0246][Examples 45-49] The rotary peripheral speed and the toner spreading braid of toner support were converted for full color printer LBP-2160 (made by Canon) of marketing, as shown in Table 12, and it evaluated by applying the toner 1.

[0247]An evaluation result is shown in Table 13.

[0248]

[Table 7]

	トナー	トナー 粒子	無機微粒子1		無機微粒子2		シリカ微粒子		融着 (個)	カブリ (%)
			種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量		
実施例1	1	1	1A	0.5 (部)	2A	0.15 (部)	A	1.0 (部)	0	4
実施例2	2	1	1B	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	4
実施例3	3	1	1C	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	4
実施例4	4	1	1D	0.5	2A	0.15	A	1.0	2	6
実施例5	5	1	1E	0.5	2A	0.15	A	1.0	2	6
実施例6	6	1	1F	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	4
比較例1	7	1	1G	0.5	2A	0.15	A	1.0	25	26
比較例2	8	1	1H	0.5	2A	0.15	A	1.0	22	23
比較例3	9	1	1I	0.5	2A	0.15	A	1.0	20	20
比較例4	10	1	1J	0.5	2A	0.15	A	1.0	21	24
比較例5	11	1	1K	0.5	2A	0.15	A	1.0	15	23
比較例6	12	1	—	—	2A	0.15	A	1.0	21	21
比較例7	13	1	1A	0.5	—	—	A	1.0	18	20
比較例8	14	1	1A	0.5	2A	1.0	—	—	18	23

[0249]

[Table 8]

	トナー	トナー 粒子	無機微粒子1		無機微粒子2		シリカ微粒子		融着 (個)	カブリ (%)
			種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量		
実施例7	15	1	1A	0.5 (部)	2B	0.15 (部)	A	1.0 (部)	0	6
実施例8	16	1	1A	0.5	2C	0.15	A	1.0	0	4
実施例9	17	1	1A	0.5	2D	0.15	A	1.0	0	6
実施例10	18	1	1A	0.5	2E	0.15	A	1.0	2	7
実施例11	19	1	1A	0.5	2F	0.15	A	1.0	0	4
実施例12	20	1	1A	0.5	2G	0.15	A	1.0	2	7
比較例9	21	1	1A	0.5	2H	0.15	A	1.0	24	23
比較例10	22	1	1A	0.5	2I	0.15	A	1.0	20	20
実施例13	23	1	1A	0.5	2A	0.15	B	1.0	0	4
実施例14	24	1	1A	0.5	2A	0.15	C	1.0	0	6
比較例11	25	1	1A	0.5	2A	0.15	D	1.0	18	25

[0250]

[Table 9]

	トナー	トナー 粒子	無機微粒子1		無機微粒子2		シリカ微粒子		融着 (個)	カブリ (%)
			種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量		
実施例15	26	2	1A	0.5 (部)	2A	0.15 (部)	A	1.0 (部)	0	6
実施例16	27	3	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	6
実施例17	28	4	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	4	8
実施例18	29	5	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	2	7
実施例19	30	6	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	6
実施例20	31	7	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	6
実施例21	32	8	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	3	8
実施例22	33	9	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	3	9
実施例23	34	10	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	2	7
実施例24	35	11	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	6
実施例25	36	12	2A	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	6
実施例26	37	13	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	7

[0251]

[Table 10]

	トナー	トナー 粒子	無機微粒子1		無機微粒子2		シリカ微粒子		融着 (個)	カブリ (%)
			種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量		
実施例27	38	14	1A	0.5 (部)	2A	0.15 (部)	A	1.0 (部)	0	6
実施例28	39	15	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	2	6
実施例29	40	16	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	2	7
実施例30	41	17	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	2	6
実施例31	42	18	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	3	7
実施例32	43	19	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	5	9
実施例33	44	20	1A	0.5	2A	0.15	A	1.0	3	8
実施例34	45	1	1A/1C	0.3/0.3	2A	0.15	A	1.0	0	4
実施例35	46	1	1A	0.5	2A/2C	0.1/0.1	A	1.0	0	4

[0252]

[Table 11]

	トナー	融着 (個)	カブリ (%)	添加した芳香族化合物	
				種類	添加量
比較例12	47	9	10	—	—
実施例36	48	0	2	4A	0.25 (部)
実施例37	49	0	2	4B	0.25
実施例38	50	0	4	4A	0.002
実施例39	51	0	3	4A	0.005
実施例40	52	0	3	4A	1.0
実施例41	53	0	4	4A	1.5
実施例42	54	0	3	4C	0.25
実施例43	55	0	3	4D	0.3
実施例44	56	0	4	4E	0.3

[0253]

[Table 12]

	トナー	現像剤担持体の 回転速度 (mm/sec)	現像剤塗布ブレードの	
			材質	ショアーD硬度
実施例45	1	100	ポリアミドエラストマー	25度
実施例46	1	200	ポリアミドエラストマー	40度
実施例47	1	500	ポリアミドエラストマー	60度
実施例48	1	700	ポリアミドエラストマー	65度
実施例49	1	800	ポリアミドエラストマー	70度

[0254]

[Table 13]

	トナー	トナー 粒子	無機微粒子1		無機微粒子1		シリカ微粒子		融着 (個)	低温低湿 加付(%)
			種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量		
実施例45	1	1	1 A	0.5(部)	2A	0.15(部)	A	1.0(部)	0	8
実施例46	1	1	1 A	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	4
実施例47	1	1	1 A	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	2
実施例48	1	1	1 A	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	5
実施例49	1	1	1 A	0.5	2A	0.15	A	1.0	0	9

[0255]

[Effect of the Invention]According to this invention, a very effective synergistic effect can be demonstrated by specifying the kind of particles, not only particle diameter but an addition order, etc. That is, when several many pictures with a low color printing ratio are printed under low humidity environment, there is no fogging phenomenon, and when a picture with a high color printing ratio is printed under low humidity environment, formation of the picture which the weld phenomenon of the toner to a latent-image-keeping object top does not generate can be realized.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is an X diffraction chart of the metal complex compound of the aromatic compounds of amorphism nature.

[Drawing 2]It is an X diffraction chart of the metal complex compound of crystalline aromatic compounds.

[Drawing 3]It is an explanatory view of the device used for measurement of the electrification quantity of inorganic particles or a toner.

[Drawing 4]It is a process schematic diagram of the image formation method suitably used in this invention.

[Drawing 5]It is a schematic diagram of a developing means suitably used in this invention.

[Drawing 6]It is a process schematic diagram of the image formation method (full color) suitably used in this invention.

[Drawing 7]It is a process schematic diagram of the image formation method (full color) suitably used in this invention.

[Description of Notations]

- 1 Suction machine
- 2 Measuring vessel
- 3 A conductive screen (500 meshes)
- 4 Lid
- 5 Vacuum meter
- 6 Air-capacity control valve
- 7 Suction opening
- 8 Capacitor
- 9 Electrometer
- 101 Latent image support
- 102 Charged roller
- 103 Charge members for transfer
- 104 Toner support
- 107 Fixing assembly
- 110 Toner
- 111 Toner spreading braid
- 113 Feed roller
- P Transfer paper

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

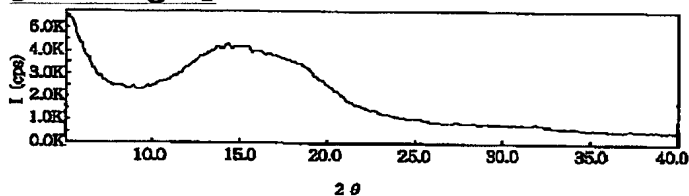
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

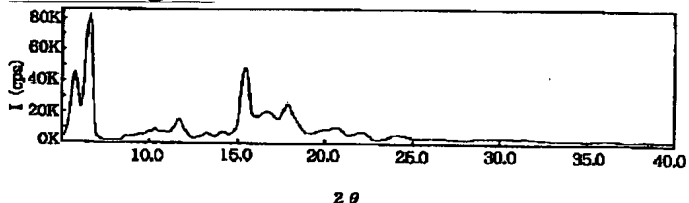
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

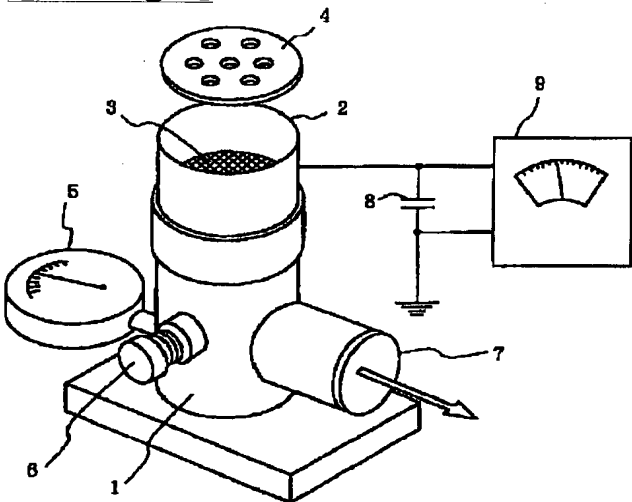
[Drawing 1]



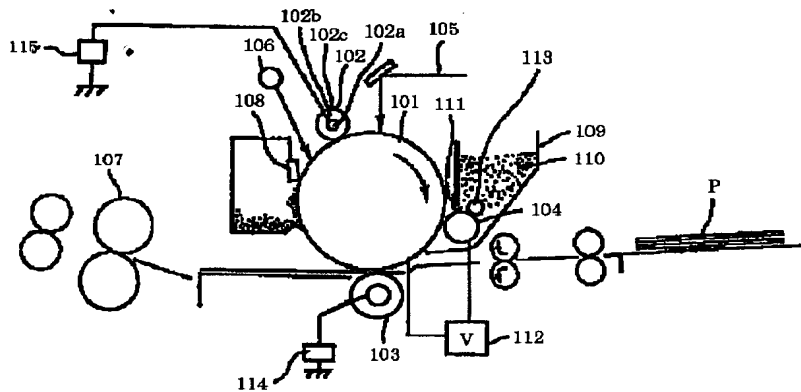
[Drawing 2]



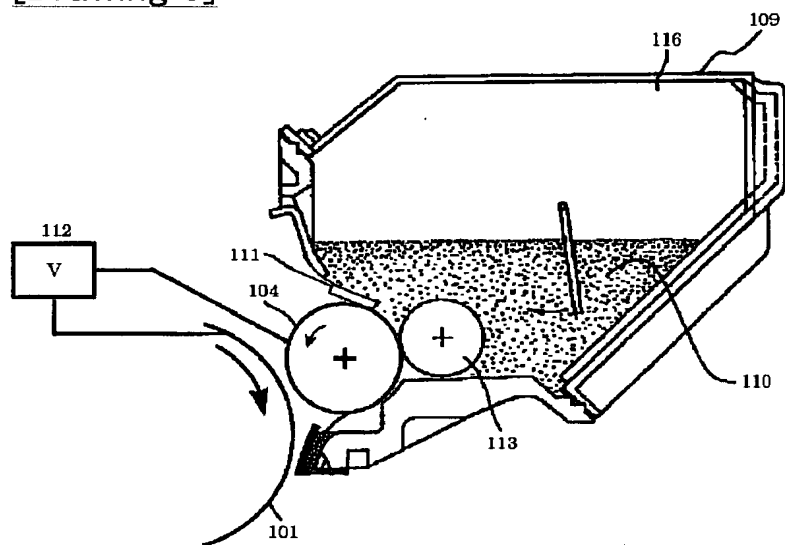
[Drawing 3]



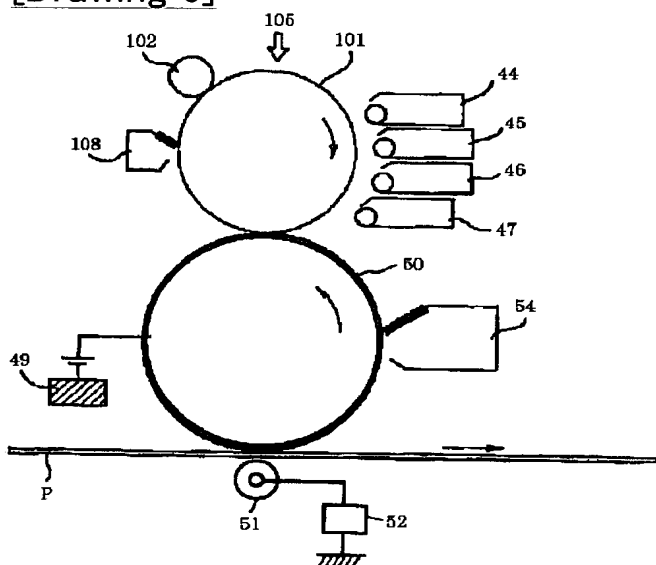
[Drawing 4]



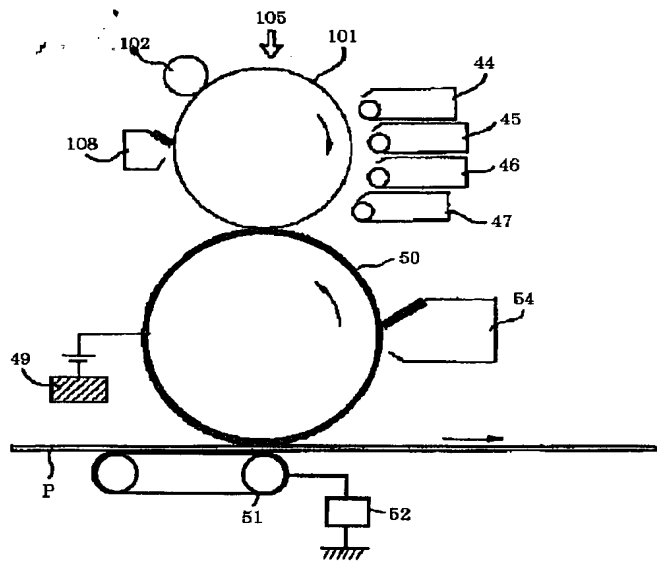
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]